



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

고분자 첨가제를 이용한 칼슘함유 미네랄과
불소 이온의 상호 작용 조절 연구

**Study on Regulating the Interaction between
Calcium-containing Minerals and Fluoride Ions
by Using Polymeric Additives**

2016년 8월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

양 태 욱

고분자 첨가제를 이용한 칼슘함유 미네랄과
불소 이온의 상호 작용 조절 연구

**Study on regulating the interaction between
calcium-containing minerals and fluoride ions
by using polymeric additives**

지도교수 조 재 영

이 논문을 공학박사학위논문으로 제출함
2016년 4월

서울대학교 대학원
화학생물공학부
양 태 옥

양태옥의 박사학위논문을 인준함
2016년 6월

위 원 장 _____ (인)

부위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

초 록

칼슘은 다양한 생체미네랄 (biomineral)의 주요 성분으로, 그 예로는 연체 동물의 껍데기를 구성하는 탄산칼슘이나 인체의 뼈와 치아에 존재하는 인산칼슘 등을 들 수 있다. 칼슘함유 미네랄 (calcium-containing minerals)은 인체 내부를 구성하는 주요 성분으로 그 생성 메커니즘은 다양한 분야에서 관심을 받고 있다. 지질학적인 요인이나 산업 활동으로 인해 물 속에 많은 불소 이온들이 존재하는데, 불소 이온이 인체 조직 내의 인회석 (apatite) 성분을 변형시켜 불소증 (fluorosis)이라 불리는 질병을 유발하므로 수중 불소 이온의 제거에 관한 연구가 진행 중에 있다.

다양한 칼슘함유 미네랄들을 이용한 수중 불소 이온 흡수에 관한 연구를 진행하였다. 인산칼슘계 미네랄 [수산화인회석 (hydroxyapatite), 인산8칼슘 (octacalcium phosphate), 브루사이트 (brushite or DCPD, dicalcium phosphate dihydrate)]과 탄산칼슘계 미네랄 [켈사이트 (calcite)]를 각각 불소 이온과 반응시켰다. 인산칼슘계 미네랄들은 모두 플루오르화 인회석 (fluorapatite)으로 켈사이트는 플로라이트 (fluorite)로 변환하는 과정을 통해 불소를 흡수하였다. 고분자 첨가제 [폴리에틸렌 글리콜 (polyethylene glycol), 폴리아크릴 산 (polyacrylic acid), 폴리에틸렌이민 (polyethylenimine)]를 이용하여 실제의 지하수 속에 존재하는 자연 유기물로 인해 불소 이온 흡수가 방해 받는 것과 유사한 환경을 재현하였다. 특히 양전하를 띠

는 폴리에틸렌이민은 칼슘함유 미네랄들의 표면에 강하게 흡착되어 불소 이온 흡수를 거의 완전하게 방해하였다. 이러한 고분자 첨가제의 방해 효과는 초음파 (ultrasound)를 이용하여 상쇄시킬 수 있었다.

추가하여 pH에 따른 PEI의 입체구조 (conformation) 변화가 칼슘함유 미네랄의 칼슘 이온이 분출되는 속도에 미치는 영향을 살펴 보았다. 또한 켈사이트에서 플로라이트로의 변환이 일어날 때 켈사이트의 (1 0 4) 면과 플로라이트의 (1 2 0) 면 사이에는 강한 에피택시 연관성 (epitaxial relationship)이 있으며, 그로 인해 켈사이트의 표면에서 플로라이트가 규칙적인 방향성을 가지고 자라나는 것을 확인하였다.

주요어: 칼슘함유 미네랄, 불소 이온 흡수, 고분자 첨가제, 입체구조 변화, 에피택시 연관성

학번: 2007 - 21199

목 차

초록	-----	i
목차	-----	iii
LIST OF TABLES	-----	viii
LIST OF FIGURES	-----	ix
ABBREVIATION AND NOMENCLATURE	-----	xiv
I. 서론	-----	1
1 연구의 배경	-----	1
1.1 칼슘함유 미네랄	-----	1
1.2 불소 이온이 칼슘함유 미네랄에 미치는 영향 및 칼슘함유 미네랄을 이용한 불소 이온의 제거	-----	2
1.3 고분자 첨가제를 이용한 수중 자연 유기물의 재현	-----	5
2 연구의 범위와 목적	-----	6
3 참고 문헌	-----	7

II. 고분자 첨가제를 이용한 불소 이온과 인산칼슘계 미네랄의 상호 작용 조절	-----	16
1 서론	-----	16
1.1 연구의 배경	-----	16
1.2 실험의 개요	-----	17
2. 실험	-----	18
2.1 시약 및 재료	-----	18
2.2 인산칼슘계 미네랄들의 제조	-----	19
2.3 인산칼슘계 미네랄을 이용한 불소 이온 흡수	-----	21
2.4 고분자 첨가제의 영향 관찰	-----	22
2.5 초음파의 영향 관찰	-----	22
2.6 제조된 결정들의 특성 분석	-----	23
3 결과 및 고찰	-----	24
3.1 제조된 인산칼슘계 미네랄의 분석	-----	25
3.2 인산칼슘계 미네랄을 이용한 불소 이온 흡수	-----	26

3.3 고분자 첨가에 따른 반응 속도 변화 관찰	-----	29
3.4 고분자 첨가로 인한 고체상의 변화 관찰	-----	30
3.5 고분자 첨가제의 방해 효과 원인 분석	-----	32
3.6 초음파를 이용한 방해 효과 상쇄	-----	33
3.7 원자 힘 현미경을 통한 표면 변화 관찰	-----	34
4. 결론	-----	35
5. 참고 문헌	-----	36
 III. 고분자 첨가제의 입체구조 변화가 브루사이트의 칼슘 이온 분출에 미치는 영향 분석	 -----	 75
 1 서론	 -----	 75
1.1 연구의 배경	-----	75
1.2 실험의 개요	-----	76
 2. 실험	 -----	 77
2.1 브루사이트 결정의 제조	-----	77
2.2 칼슘 이온 분출 측정	-----	77

2.3 폴리에틸렌이민의 구조 및 특성 분석	-----	78
2.4 제조된 결정들의 특성 분석	-----	78
3 결과 및 고찰	-----	79
3.1 제조된 브루사이트 결정 분석	-----	79
3.2 폴리에틸렌이민의 구조 분석	-----	80
3.3 칼슘 이온 분출 속도 변화 관찰	-----	80
3.4 고체상의 변화 관찰	-----	82
3.5 폴리에틸렌이민의 pH에 따른 입체구조의 변화	-----	83
3.6 폴리에틸렌이민의 표면 흡착 거동 분석	-----	86
4. 결론	-----	87
5. 참고 문헌	-----	88
 IV. 켈사이트를 이용한 불소 이온 흡수 및 플로라이트		
로의 변환에 고분자 첨가제가 미치는 영향 분석	-----	107
 1 서론	-----	107
1.1 연구의 배경	-----	107

1.2 실험의 개요	-----	108
2. 실험	-----	108
2.1 시약 및 재료	-----	108
2.2 켈사이트를 이용한 불소 이온 흡수	-----	109
2.3 고분자 첨가제의 영향 관찰	-----	110
2.4 켈사이트와 플로라이트 사이의 에피택시 분석	-----	110
2.5 제조된 결정들의 특성 분석	-----	111
3 결과 및 고찰	-----	112
3.1 켈사이트를 이용한 불소 이온 흡수 및 고분자 첨가에 따른 반응 속도 변화 관찰	-----	112
3.2 고분자 첨가로 인한 고체상의 변화 관찰	-----	115
3.3 켈사이트 단결정의 표면 변화 관찰.	-----	117
3.4 켈사이트와 플로라이트 사이의 에피택시 분석	-----	120
4. 결론	-----	122
5. 참고 문헌	-----	123

Abstract	-----	139

LIST OF TABLES

- 2-1 Chemical formula and the Ca/P ratios of calcium phosphate crystals.
- 2-2 Crystal structures of FHA, HA, OCP, and DCPD.
- 2-3 The rate constant, k_d for the OCP at pH 7 experiments in the presence of various polymers.
- 2-4 The rate constant, k_d for the DCPD at pH 7 experiments in the presence of various polymers.
- 3-1 Structures of PEIs.
- 3-2 The amounts of calcium released from DCPD after 24-h.
- 3-3 The rate constant k_d of the calcium release from DCPD.
- 3-4 The pH responsive conformational change of LP and BP2.
- 4-1 The effect of polymers on the rate constant, k_d for the pH 7 experiments.
- 4-2 Crystal structures of calcite and fluorite.

LIST OF FIGURES

- 1-1 The schematic structures of bone.
- 1-2 The fluorosis symptom of teeth and bone.
- 1-3 Molecular structure of hydroxyapatite.
- 1-4 The representative structure of humic acid.
- 2-1 The structures of PEG, PAA and PEI.
- 2-2 SEM images of (A) HA, (B) OCP, and (C) DCPD crystals.
- 2-3 XRD patterns of (A) HA, (B) OCP, and (C) DCPD crystals.
- 2-4 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with calcium phosphate crystals.
- 2-5 XRD patterns of HA, OCP, and DCPD crystals before and after 24-h reaction with fluoride at initial pH 3.
- 2-6 SEM images of the solid phase after reacting (A) HA, (B) OCP, and (C) DCPD crystals with fluoride for 24-h at initial pH 3.
- 2-7 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with calcium phosphate crystals at initial pH 3, when polymeric additives were present.
- 2-8 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with calcium phosphate crystals at initial pH 7, when polymeric additives were

present.

- 2-9 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with HA at initial pH 7 and 3, when 8k PEG 1 μM and 100k PEG 10 μM were added.
- 2-10 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with OCP at initial pH 7 and 3, when 8k PEG 1 μM and 100k PEG 10 μM were added.
- 2-11 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with DCPD at initial pH 7 and 3, when 8k PEG 1 μM and 100k PEG 10 μM were added.
- 2-12 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with HA at initial pH 7 and 3, when 15k PAA 1 μM and 1.8k PAA 10 μM were added.
- 2-13 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with OCP at initial pH 7 and 3, when 15k PAA 1 μM and 1.8k PAA 10 μM were added.
- 2-14 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with DCPD at initial pH 7 and 3, when 15k PAA 1 μM and 1.8k PAA 10 μM were added.
- 2-15 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with HA at initial pH 7 and 3, when 25k PEI 0.01 μM was added.
- 2-16 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with OCP at initial pH 7 and 3, when 25k PEI 0.01 μM was added.

- 2-17 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with DCPD at initial pH 7 and 3, when 25k PEI 0.01 μ M was added.
- 2-18 XRD patterns of (A) HA, (B) OCP, and (C) DCPD crystals before and after 24-h reaction with fluoride at initial pH 3. The reactions with PEI, PAA, or PEG were compared with those without additives.
- 2-19 SEM images of reaction products after reacting HA with fluoride for 24-h at initial pH 3, in the presence of PEI (A), PAA (B), and PEG (C).
- 2-20 SEM images of reaction products after reacting OCP with fluoride for 24-h at initial pH 3, in the presence of PEI (A), PAA (B), and PEG (C).
- 2-21 SEM images of reaction products after reacting DCPD with fluoride for 24-h at initial pH 3, in the presence of PEI (A), PAA (B), and PEG (C).
- 2-22 Changes in zeta potential of HA, OCP, and DCPD as the concentrations of PEG (A), PAA (B), and PEI (C) increased.
- 2-23 Effects of ultrasound (US) on the HA-fluoride reaction. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction were shown.
- 2-24 Effects of ultrasound (US) on the OCP-fluoride reaction. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction were shown.
- 2-25 Effects of ultrasound (US) on the DCPD-fluoride reaction. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction were shown.
- 2-26 XRD pattern of DCPD single crystal. Also shown is the reference pattern of DCPD: JCPDS 9-77.
- 2-27 AFM image of pit on the DCPD surface and crystallographic model of a

DCPD (0 1 0) face growth.

- 2-28 AFM images of the (0 1 0) faces of DCPD single crystals: as prepared (A), after 1-h (B) and 6-h (C) reaction with fluoride.
- 2-29 AFM images of the (0 1 0) faces of DCPD single crystals: after 1-h (A), 6-h (B), and 12-h (C) reaction with fluoride in the presence of PEI.
- 3-1 XRD pattern of the synthesized DCPD crystals matched the reference peaks of JCPDS 9-77.
- 3-2 The schematic structure of PEI.
- 3-3 The profiles of calcium release up to 6-h without additives (a) and with PEIs (b).
- 3-4 SEM images of the solid phases after 24-h in contact with the aqueous solutions containing (a) no additive at pH 3, (b) LP (1.0 μ M) at pH 7, (c) BP2 (1.0 μ M) at pH 7, and (d) LP (1.0 μ M) at pH 3.
- 3-5 SEM images of the solid phases after 24-h in contact with the aqueous solutions containing (a) no additive at pH 7, (b) BP2 (1.0 μ M) at pH 3, (c) BP25 (0.10 μ M) at pH 3, and (d) BP25 (0.10 μ M) at pH 7.
- 3-6 XRD patterns of the solid phases after 24-h in contact with the aqueous solutions in the presence and absence of PEIs.
- 3-7 Schematic diagrams of the pH-responsive conformational change of LP with the red circles representing the charged units: pH 7 (a) and 3 (b).
- 3-8 Changes in zeta potential of DCPD as the concentrations of PEIs increased at pH 7 (a) and 3 (b).

- 3-9 Schematic representations of LP molecules adsorbed on DCPD surfaces at pH 7 (a) and 3 (b).
- 4-1 Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with calcite at pH 3 (a) and 7 (b). The effects of PEG, PAA, and PEI were examined.
- 4-2 XRD patterns before (calcite) and after the 24-h reactions with fluoride at pH 3. The effects of PEG, PAA, and PEI were examined.
- 4-3 A SEM image of calcite (a) before the reaction with fluoride. Images of the calcite-fluoride reaction products (24-h, pH 3) with (b) no additives, (c) PEG, (d) PAA, and (e) PEI.
- 4-4 AFM images of the (1 0 4) surface of calcite single crystals after interaction with fluoride for 1-h ~ 24-h at pH 7 without polymeric additives.
- 4-5 AFM images of the (1 0 4) surface of calcite single crystals after interaction with fluoride for 1-h ~ 24-h at pH 7 with PEI.
- 4-6 A SEM image of the surface of calcite single crystal before reaction (a) with fluoride. Micrographs after the calcite-fluoride reaction at pH 7 without polymeric additives for 12-h (b) and 24-h (c); with PEI for 24-h (d).
- 4-7 Molecular models of the best coincident epitaxial matches between fluorite overlayers and calcite (1 0 4) substrate: (a) (1 2 0) and (b) (1 3 4) planes of fluorite. Also shown are the plots of dimensionless potential energy (V/V_o) versus the azimuthal angle (θ) and the schematic representation of the morphology of the (1 1 1) bipyramidal fluorite crystals projected on the (1 2 0) and (1 3 4) planes.

ABBREVIATION AND NOMENCLATURE

AFM	atomic force microscopy
BP	branched poly(ethylenimine)
DCPD	dicalcium phosphate dihydrate
EDS	energy dispersive spectroscopy
FHA	fluoroapatite
HA	hydroxyapatite
JCPDS	joint committee on powder diffraction standards
k_d	rate constant
LP	linear poly(ethylenimine)
MB	methylene blue
OCP	octacalcium phosphate
PAA	poly(acrylic acid)
PEG	poly(ethylene glycol)
PEI	poly(ethylenimine)
R_e	end to end distance
SEM	scanning electron microscopy
S_t	traverse width
US	ultrasound
XRD	X-ray diffraction

I. 서론

1 연구의 배경

1.1 칼슘함유 미네랄

칼슘은 다양한 생체미네랄 (biomineral)의 주요 성분으로, 그 대표적인 예로는 연체 동물의 껍데기를 구성하는 탄산칼슘이나 인체의 뼈와 치아에 존재하는 인산칼슘 등을 들 수 있다 [1-3]. 인산칼슘계 미네랄은 인체를 구성하는 기능적인 이유나 병리학적인 이유로 신체 내에 다양하게 존재한다. 뼈와 치아에 존재하는 인회석 (apatite)은 기능적인 이유로 신체에 존재하는 예이며 [3,4], 신장 결석에 존재하는 apatite, 브루사이트 (brushite) 등과 골 관절염 성분의 apatite, 인산8칼슘 (octacalcium phosphate) 등은 병리학적인 이유로 생성되는 예로 볼 수 있다 [5,6]. 이러한 이유로 인산칼슘계 생체미네랄의 신체 내에서의 생성 메커니즘은 다양한 분야에서 많은 관심을 받고 있다. 구체적인 예로는 뼈와 치아를 대체할 수 있는 인공 재료 개발에 관한 연구, 인체 내에서 병리학적으로 생성되는 미네랄을 억제하기 위한 연구 등이 진행되고 있다. 그림 1-1에는 뼈의 구조를 확대해서 보여준 모식도와 간략하게 보여준 모식도를 나타내었다.

탄산칼슘은 석회석, 대리석 등의 주요 구성 성분이며 달걀 껍데기, 연체동물의 외골격 등에 많이 존재하는 미네랄이다. 탄산칼슘은 온도, 압력 등의 조건에 따라 방해석 (calcite), 선석 (aragonite), 바테라이트 (vaterite) 등의 다른 다형체 (polymorphs)를 가지는데 [2,4] 그 중 calcite는 열역학적으로 가장 안정한 구조를 가지며 낮은 온도 구간에서 잘 형성된다. 탄산칼슘은 생광물화 (biomineralization) 작용을 통해 연체동물의 외골격을 이루는데 껍질의 각주층 (prismatic layer)은 calcite가 주를 이루고 있으며, 진주층 (nacreous layer)은 aragonite가 주를 이루고 있다 [4].

1.2 불소 이온이 칼슘함유 미네랄에 미치는 영향 및 칼슘함유 미네랄을 이용한 불소 이온의 제거

다양한 화학적인 환경 요인이 칼슘함유 미네랄에 미치는 영향에 관한 많은 연구가 진행되고 있는데, 특히 불소 이온이 인산칼슘계 미네랄에 미치는 영향은 치의학적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 미량의 불소 이온을 이용한 치아의 처리는 충치 예방에 탁월한 것으로 보고가 되어 있으며, 이러한 이유로 충치 예방의 목적으로 음용수에 미량의 불소 이온을 첨가하는 나라들도 있다. 미량의 불소 이온의 첨가는 치아의 주된 구성 성분인 apatite의 용해도를 낮추어 충치 예방에 도움을 주지만, 일정량

이상의 불소가 인체 내에 흡수될 경우 뼈와 치아에 불소증 (fluorosis)을 유발할 위험도 존재한다 [7-9]. 이러한 이유로 우리나라를 비롯한 세계 각국에서는 수중 불소 이온 농도를 엄격하게 규제하고 있다. 불소 이온의 신체 과다 흡수로 일어날 수 있는 치아와 뼈의 불소증의 증상들을 그림 1-2에 나타내었다. 불소 이온이 인체에 존재하는 apatite에 미치는 영향을 규명하기 위해 플루오르화 인회석 [fluorapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$]에 관한 많은 연구가 진행되었다 [10-14]. Fluorapatite의 용해도 곱 상수 (solubility product constant, K_{sp})는 생리화학적 조건 (physiological condition)에서 약 10^{-60} 으로 수산화 인회석 [hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]의 용해도 곱 상수 약 10^{-36} 보다 훨씬 낮은 것으로 보고되어 있다 [11,12]. 이러한 용해도 차이로 인해 fluorapatite는 탁월한 안정성을 지니고 있으며, 치아의 불소 이온 처리는 치아의 에나멜 층을 보호하는 것으로 알려져 있다. Fluorapatite의 안정성은 hydroxyapatite의 수산화 이온에 비해 부피가 더 작은 불소 이온이 그 위치를 대신 차지할 때 새로 생성되는 결정의 반복 구조의 부피가 줄어들게 되고 그에 따라 이온 사이의 상호 작용이 강화되기 때문인 것으로 추정되고 있으며, fluorapatite의 결정의 형태 (morphology)와 용해의 동역학적인 현상 등이 다양하게 연구되고 있다 [13,14]. 그림 1-3에 fluorapatite와 hydroxyapatite의 분자 구조를 나타내었다.

수중 불소 이온의 농도가 증가하는 이유는 크게 자연적인 원인과

산업적인 원인으로 나누어진다. 자연적인 원인으로서는 지하수 속에 존재하는 불소 이온을 들 수 있으며 대표적으로 중국, 인도, 북아프리카 등의 불소가 풍부한 광물이 많은 지역에서 큰 문제가 되고 있다 [15]. 또한, 산업적인 원인으로서는 반도체, 유리, 알루미늄 등의 제조 공정에서 발생하는 많은 불소 이온이 함유되어 있는 폐수를 들 수 있다 [16-18]. 산업 공정에서 발생하는 폐수 안에는 100 ppm 이상의 높은 농도의 불소이온이 존재하기 때문에 산업 폐수는 불소 이온의 농도를 15 ppm 이하로 낮추어 배출하도록 규제하고 있다. 불소 이온을 제거하는 방법에는 침전 (precipitation), 흡착 (adsorption), 전기 투석 (electrodialysis) 등의 방법이 이용되고 있다. 흡착법은 불소 이온 제거에 높은 효율을 보이지만, 흡착제로 쓰이는 산화란타넘 (La_2O_3), 산화세륨 (CeO_2) 등의 희토류 금속의 가격이 매우 비싸다는 단점을 가지고 있다. 이러한 이유로 칼슘함유 미네랄을 이용한 침전법이 많이 연구되고 있다 [16,19,20]. 염화칼슘, 수산화칼슘, 탄산칼슘 등을 이용한 침전법은 고농도의 불소를 함유한 폐수의 초기 처리에 많이 이용되는데, 이는 칼슘 이온이 첨가되어 상대적으로 잘 녹지 않는 불화칼슘 (CaF_2 , calcium fluoride, fluorite)이 형성되고 형성된 불화칼슘을 응집시킴으로써 더 쉽게 분리를 할 수 있기 때문이다 [16,21-25]. 탄산칼슘은 여러 칼슘함유 미네랄 중에 자연계에 가장 풍부하게 존재하는 석회석의 주성분이라는 장점을 가지고 있다 [22,25,26]. 또한, 산성 조건에서

탄산칼슘을 이용할 경우, 불화칼슘의 수용액 상에서의 평형 농도인 8 mg/L 이하까지 불소 농도를 내릴 수 있다고 보고되어 있다 [22,25-28]. 인산칼슘계 미네랄 *apatite*는 불소 이온을 결정 구조 속에 포함하여 더 안정한 *fluorapatite*를 형성할 수 있기 때문에 오랜 시간에 걸쳐 많은 양을 불소를 제거하는 데 장점이 있는 것으로 보고되어 있다 [11,13,29]. *Hydroxyapatite*은 수용액 속의 불소 이온을 석영 (*quartz*) 같은 흡착제보다 오랜 시간에 걸쳐 더 많은 양을 제거하는 것으로 보고되었는데 이것은 불소 이온의 단순 표면 흡착과 더불어 *hydroxyapatite*의 수산화 기를 불소로 치환하는 현상이 추가로 존재하기 때문인 것으로 추정되고 있다. 즉, *hydroxyapatite*의 표면에 *fluorapatite* 층이 형성되는 현상은 *hydroxyapatite*가 다른 흡착제보다 불소 이온의 분리와 제거에 더욱 효과적으로 이용될 수 있는 가능성을 보여주는 것이다. 이러한 이유로 인산칼슘계 미네랄과 탄산칼슘계 미네랄은 인체에 유해한 불소 이온을 분리, 제거하는데 탁월한 역할을 할 것으로 예상된다.

1.3 고분자 첨가제를 이용한 수중 자연 유기물의 재현

실제의 지하수 속에는 지표에서 녹아 나온 부식산 (*humic acid*), 펄빅산 (*fulvic acid*), 셀룰로오스 (*cellulose*), 단백질 등의 자연 유기물들이

다량 존재한다. 그림 1-4에 대표적인 자연유기물인 부식산의 화학 구조식을 나타내었는데, 그림에서 보듯이 자연 유기물들은 다량의 카르복실기와 아민기를 가지고 있다. 무기물 결정의 핵이 생성되고 결정이 성장하는 메커니즘은 굉장히 민감하여 주위의 환경 요인에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그 요인으로서는 온도, 압력, pH의 변화, 불순물의 첨가 등이 있다. 그 중 고분자나 유기물의 첨가는 결정 표면에 흡착되어 불소 이온의 흡수에 많은 영향을 미칠 수 있다. 따라서 자연 유기물과 유사한 구조를 가지는 고분자를 첨가하여 자연 유기물들에 의해 불소 이온 흡수가 방해 받는 것과 유사한 환경을 재현할 수 있을 것으로 예상된다.

2 연구의 범위와 목적

여러 칼슘함유 미네랄과 불소 이온 사이의 상호 작용에 관한 많은 연구가 보고되어 있으나 대부분은 apatite에 관한 연구가 많으며, apatite의 전구체 (precursor) 역할을 하는 brushite와 octacalcium phosphate에 관해서는 상대적으로 많은 연구가 이루어지지 않고 있다. 또한 칼슘함유 미네랄을 이용해서 불소 이온을 분리/제거하는 공정에 관한 많은 연구가 진행되고 있으나, 미세 표면에서의 상호작용에 대한 연구는 상대적으로 많이 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 인산칼슘계 미네랄

(hydroxyapatite, brushite, octacalcium phosphate)과 탄산칼슘계 미네랄 (calcite)의 불소 이온과의 상호 작용에 대한 폭넓은 연구를 진행하였고, 각각의 미네랄과 불소와의 반응 전후의 거시적인 변화뿐만 아니라 각각의 결정 표면에서 생기는 미세한 변화 또한 관찰하였다. 또한 다양한 고분자들의 첨가를 통해 반응 속도를 조절하는 연구를 진행하였으며, 고분자의 미네랄 표면에서의 흡착이 불소 이온과의 상호 작용에 어떠한 영향을 미치는지도 분석하였다. II장에서는 인산칼슘계 미네랄들과 불소와의 상호 작용에 다양한 고분자 첨가가 미치는 영향에 대한 연구를 진행하였고 고분자 첨가의 효과를 상쇄시키기 위한 초음파의 효과에 대해서도 알아보았다. III장에서는 II장에서 인산칼슘계 미네랄들과 불소와의 상호 작용을 방해하는데 탁월한 효과를 보인 PEI의 pH에 따른 구조 변화 분석을 하였고, 이로부터 PEI 첨가가 보인 탁월한 효과에 대한 원인 규명을 중점적으로 진행하였다. 마지막으로 IV장에서는 calcite와 불소와의 상호 작용에 다양한 고분자 첨가가 미치는 영향에 대한 연구를 진행하였고 calcite의 표면 위에서 규칙적으로 정렬해서 자라난 fluorite와 calcite 간의 epitaxy 연관성에 대한 심도 있는 연구를 진행하였다.

3 참고 문헌

- [1] A. Berman, J. Hanson, L. Leiserowitz, T.F. Koetzle, S. Weiner, L. Addadi, Biological control of crystal texture: a widespread strategy for adapting crystal properties to function, *Science* 259 (1993) 776–779.
- [2] S. Weiner, L. Addadi, Design strategies in mineralized biological materials, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 689–702.
- [3] C.A. Orme, J.L. Giocondi, Model systems for formation and dissolution of calcium phosphate minerals, in: P. Behrens, E. Bäuerlein (Eds.), *Handbook of Biomineralization: Biomimetic and Bioinspired Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, Germany (Chapter 8).
- [4] H.A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, 1989 (Chapters 9).
- [5] R. Tang, G.H. Nancollas, J.L. Giocondi, J.R. Hoyer, C.A. Orme, Dual roles of Brushite crystals in calcium oxalate crystallization provide physicochemical mechanisms underlying renal stone formation, *Kidney Int.* 70 (2006) 71–78.
- [6] B.K. Canales, L. Anderson, L. Higgins, K. Ensrud-Bowlin, K.P. Roberts, B. Wu, I.W. Kim, M. Monga, Proteome of human calcium kidney stones, *Urology* 76 (2010), 1017.e13–1017.e20.
- [7] G. Boivin, P. Chavassieux, M.C. Chapuy, C.A. Baud, P.J. Meunier, Skeletal fluorosis histomorphometric analysis of bone changes and bone fluoride content in 29 patients, *Bone* 10 (1989) 89–99.
- [8] T. Aoba, O. Fejerskov, Dental fluorosis: chemistry and biology, *Crit.*

Rev. Oral Biol. Med. 13 (2002) 155–170.

- [9] J.D. Bartlett, S.E. Dwyer, E. Beniash, Z. Skobe, T.L. Payne-Ferreira, Fluorosis: a new model and new insights, *J. Dent. Res.* 84 (2005) 832–836.
- [10] G.N. Jenkins, Theories on the mode of action of fluoride in reducing dental decay, *J. Dent. Res.* 42 (1963) 444–452.
- [11] H.G. McCann, Solubility of fluorapatite and its relationship to that of calcium fluoride, *Arch. Oral Biol.* 13 (1968) 987–1001.
- [12] M.S.-A. Johnsson, G.H. Nancollas, The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 3 (1992) 61–82.
- [13] K.O.A. Chin, G.H. Nancollas, Dissolution of fluorapatite. A constant-composition kinetics study, *Langmuir* 7 (1991) 2175–2179.
- [14] S.V. Dorozhkin, M. Epple, Biological and medical significance of calcium phosphates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 3130–3146.
- [15] M. Amini, K. Mueller, K.C. Abbaspour, T. Rosenberg, M. Afyuni, K.N. Møller, M. Sarr, C.A. Johnson, Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in ground waters, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3662–3668.
- [16] M.F. Chang, J.C. Liu, Precipitation removal of fluoride from semiconductor wastewater, *J. Environ. Eng.* 133 (2007) 419–425.

- [17] S.E. Manahan, Environmental Chemistry, Lewis Publishers, Boston, 1990 (Chapter 12).
- [18] B.C. Punmia, A.K. Jain, Waste Water Engineering, Laxmi Publications, New Delhi, 1998 (Chapter 22).
- [19] I. Abe, S. Iwasaki, T. Tokimoto, N. Kawasaki, T. Nakamura, S. Tanada, Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials, J. Colloid Interface Sci. 275 (2004) 35–39.
- [20] Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, S. Nicolas, A. Elmidaoui, Fluoride removal from brackish water by electrodialysis, Desalination 133 (2001) 215–223.
- [21] C.J. Huang, J.C. Liu, Precipitate flotation of fluoride containing wastewater from a semiconductor manufacturer, Water Res. 33 (1999) 3403–3412.
- [22] E.J. Reardon, Y. Wang, A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 3247–3253.
- [23] M.D.G. de Luna, Warmadewanthia, J.C. Liu, Combined treatment of polishing wastewater and fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer, Colloids Surf. A 347 (2009) 64–68.
- [24] B.-Y. Wang, Z.-L. Chen, J. Zhu, J.-M. Shen, Y. Han, Pilot-scale fluoride-containing wastewater treatment by the ballasted flocculation process, Water Sci. Technol. 68 (2013) 134–143.
- [25] S.K. Nath, R.K. Dutta, Significance of calcium containing materials for

- defluoridation of water: a review, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 1–16.
- [26] S.K. Nath, R.K. Dutta, Enhancement of limestone defluoridation of water by acetic and citric acids in fixed bed reactor, *Clean Soil Air Water* 38 (2010) 614–622.
- [27] L.H. Gevantman, Analytical chemistry, in: D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2001 (Section 8).
- [28] B. Turner, P. Binning, S.L.S. Stipp, Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9561–9568.

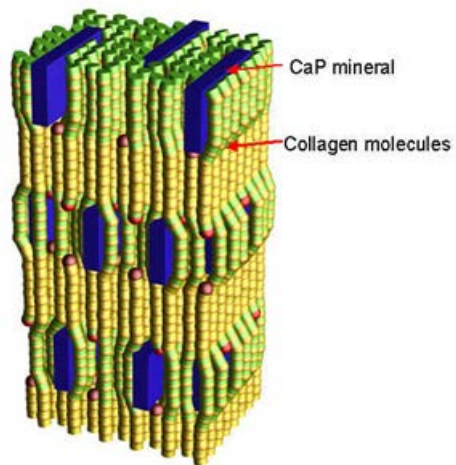
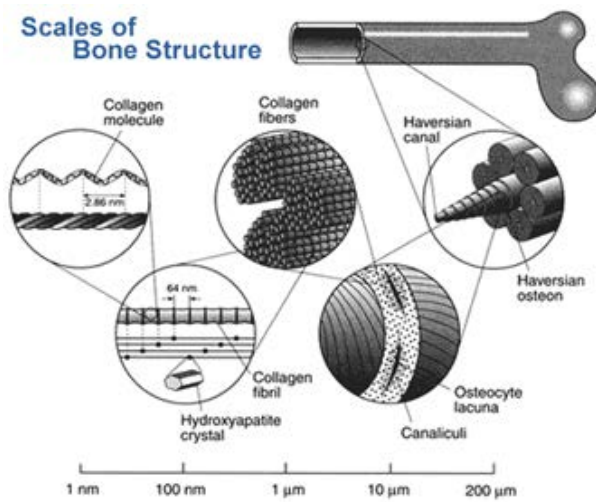


Figure 1-1. The schematic structures of bone.



Figure 1-2. The fluorosis symptom of teeth and bone.

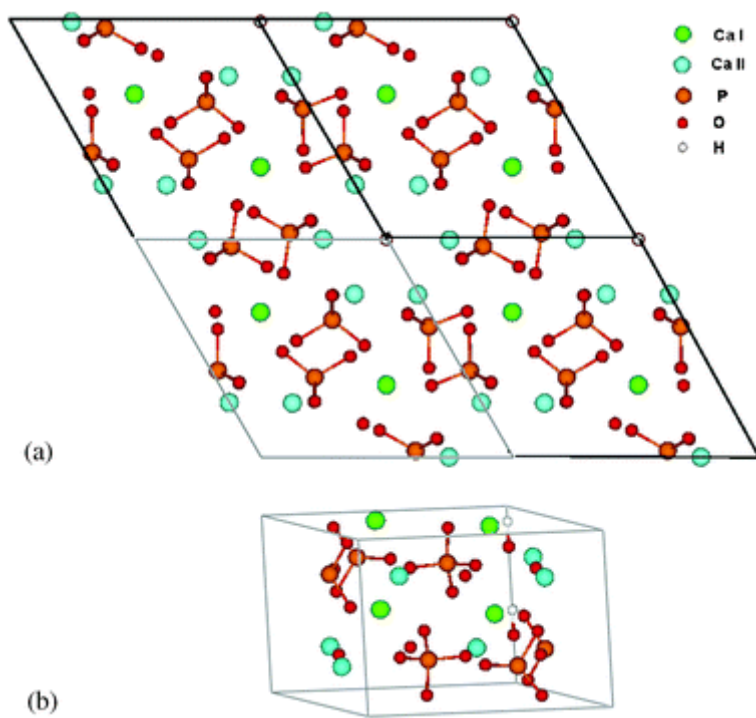


Figure 1-3. Molecular structure of hydroxyapatite.

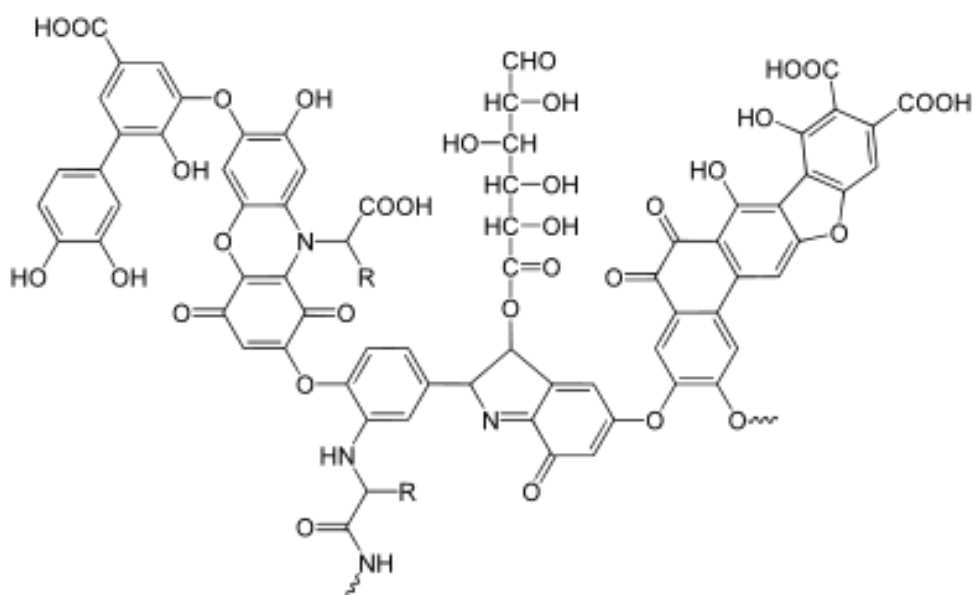


Figure 1-4. The representative structure of humic acid.

II. 고분자 첨가제를 이용한 불소 이온과 인산칼슘계 미네랄의 상호 작용 조절

1 서론

1.1 연구의 배경

인산칼슘계 미네랄은 인체에 다양한 이유로 존재하는 생체미네랄로 알려져 있는데, 대표적인 인산칼슘계 생체미네랄에는 hydroxyapatite [HA: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$]가 있으며 그 구조는 인체의 뼈와 치아 조직과 매우 유사하고 높은 생체 적합성을 가져 뼈나 치아를 대신하는 인공 재료로 많은 연구가 진행되고 있다 [1]. 또한, octacalcium phosphate [OCP: $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]와 dicalcium phosphate dihydrate [DCPD 또는 Brushite: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 역시 HA의 형성 과정에서 전구체로 많이 생성될 뿐만 아니라 [1] 다른 병리학적인 원인으로 인해 인체 내부에 많이 존재하는 것으로 알려져 있다 [2,3]. 이러한 이유로 인체 내에서 병리학적으로 생성되는 미네랄을 억제하기 위해 인산칼슘계 생체미네랄에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다. 인산칼슘계 미네랄은 pH나 온도 또는 다양한 화학적인 주위 환경요인에 따라 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있고, 특히 불

소 이온이 인산칼슘계 미네랄에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 알려져 있다. 이러한 영향으로 인해 불소 이온을 이용한 치아의 처리는 치의학적인 측면에서 많은 관심을 받고 있는데, 이것은 치아의 주 구성 성분인 HA의 수산화 이온이 불소와의 상호작용을 통해 불소 이온으로 치환되면서 fluoroapatite [FHA: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$]가 형성되어 치아의 에나멜 층을 보호하기 때문인 것으로 알려져 있다 [4]. 그러나 신체에 일정 농도 이상의 불소 이온이 흡수될 경우 뼈나 치아에 불소증을 일으킬 수 있다 [5-7]. 수중 불소 농도가 증가하는 가장 주요한 원인으로는 유리, 전자 산업 등에서 나오는 불산 (hydrofluoric acid)을 함유한 폐수를 들 수 있으며 [8-10], 산업 폐수의 불소 이온을 분리, 제거하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다 [11,12]. 인산칼슘계 미네랄은 인체에 유해한 불소 이온의 분리, 제거하는 용도로 주목을 받고 있는데 [13-15], 이는 불소 이온의 단순 표면 흡착과 더불어 불소 이온과의 상호 작용을 통해 fluoroapatite이나 calcium fluoride가 형성되어 더 많은 양의 불소 이온을 제거할 수 있기 때문이다.

1.2 실험의 개요

순수한 결정상을 지니는 HA, OCP, DCPD를 제조하고, 그들을 산성 (pH 3)과 중성 (pH 7) 조건에서 sodium fluoride (NaF) 수용액과 반응시켜,

인산칼슘계 미네랄과 불소 이온과의 상호 작용을 관찰하였다. Fluoride-selective electrode를 이용하여 반응 시간에 따른 sodium fluoride 수용액의 불소 이온 농도 변화를 측정하였으며 이를 토대로 반응 속도 상수를 계산하였다. SEM image를 통해 불소 이온과의 반응 전후의 결정 형태의 변화를 살펴보았고 XRD pattern 분석을 통해 불소 이온과의 반응 전후의 결정상의 변화를 관찰하였다.

전하를 띄지 않는 Poly(ethylene glycol), 음의 전하를 띄는 poly(acrylic acid), 양의 전하를 띄는 poly(ethylenimine)을 각각의 실험에 첨가하여 전하를 띄는 고분자의 첨가가 인산칼슘계 미네랄과 불소와의 상호 작용에 어떠한 영향을 주는지 살펴보았다. 또한 초음파 (ultrasound)를 가해주어 반응에 미치는 고분자의 영향을 상쇄할 수 있는지 관찰하였다. 인산칼슘계 미네랄과 불소와의 표면에서의 상호 작용을 보기 위해서 AFM을 통해 불소와의 반응 전과 후의 DCPD의 표면을 관찰하였다.

2 실험

2.1 시약 및 재료

실험에 사용된 calcium nitrate tetrahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 99.0%),

calcium chloride dihydrate ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99+%, ACS reagent), urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 99.0%), sodium fluoride (NaF , 99.0%)는 Sigma Aldrich 사에서 gelatin (bovine skin, 75 Bloom)은 Sigma 사에서 potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4 , 99.99%)와 sodium dihydrogen phosphate dihydrate ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 99.0%)는 Fluka 사에서 agarose (low melt)는 Pierce 사에서 구입하였다. 고분자 첨가제 Poly(ethylene glycol) (PEG, M_w 8,000과 100,000)과 poly(acrylic acid) (PAA, sodium salt, 35 wt% 수용액, M_w 1,800과 15,000)과 poly(ethylenimine) (PEI, M_w 25,000)은 Aldrich 사에서 구매하여 사용하였다. 세 종류의 고분자의 구조식을 그림 2-1에 나타내었다. 실험에 사용한 탈이온수는 (비저항 $> 18.2 \text{ MOhm} \cdot \text{cm}$) Millipore 사의 Direct Q3를 이용하여 얻었다.

2.2 인산칼슘계 미네랄들의 제조

실험에 사용된 OCP와 HA는 single-crystal to single-crystal transformation으로 알려진 방법을 통해 제조하였다 [16]. 20 mM calcium nitrate tetrahydrate 과 20 mM sodium dihydrogen phosphate dehydrate, 그리고 40 mM urea를 500 mL 증류수에 넣고 녹인 뒤, 100°C 에서 반응을 진행하였다. 반응 초기의 pH는 4.5였으며 반응이 진행됨에 따라 넣어준 urea가 녹아 나옴으로 인해 pH가 점점 올라가 OCP가 얻어진 6 시간 후에는 pH

6.0, HA가 얻어진 24 시간 후에는 pH가 7.5로 측정되었다. 반응에서 얻어진 HA와 OCP는 각각 거름종이를 이용해 걸러 주고 증류수로 여러 번 씻어준 뒤, 60℃ 오븐에서 48 시간 동안 건조하였다. DCPD는 젤 내부에 결정을 형성하는 이온 확산법을 이용하여 제조하였다 [17]. 1.1 mM sodium dihydrogen phosphate를 50 mL 증류수에 녹인 뒤, 5.0 g의 gelatin powder를 넣고 70℃로 가열하여 gelatin powder가 충분히 녹고 난 뒤, 상온에서 6 시간 동안 식히면서 gelatin matrix의 점도를 증가시켰다. gelatin matrix가 충분히 굳은 것을 확인한 뒤 2.7 mM calcium nitrate tetrahydrate 수용액 50 mL를 그 위에 천천히 흘려 부었다. 수용액 속의 칼슘 이온이 젤 속으로 침투해 들어가면서 수용액과 gelatin matrix 사이에서 하얀 색의 분말이 생기기 시작하였고, gelatin matrix의 그물망 (network) 구조가 반응이 진행됨에 따라 느슨해져 가면서 반응물은 바닥으로 가라앉았다. 반응이 끝난 후의 pH는 5.0으로 측정되었다. 바닥에 가라앉은 결과물을 거름종이를 이용해 걸러 주고 증류수로 여러 번 씻어준 뒤 상온에서 48 시간 동안 건조하였다. DCPD 단결정 (single crystal)은 agarose 젤을 이용한 이온 확산법으로 제조하였다 [18]. 1 wt% agarose 젤을 0.1 M KH_2PO_4 2 mL 용액에 넣고 녹인 뒤 상온에서 6 시간 동안 식히면서 젤의 강도를 증가시켰다. 젤이 완전히 굳은 뒤 0.1 M CaCl_2 수용액 2 mL를 부어 주고 상온에서 2-3 주가 지난 뒤, 젤과 CaCl_2 용액의 계면에서 자라는 DCPD 단결정을 얻을 수 있었다.

2.3 인산칼슘계 미네랄을 이용한 불소 이온 흡수

제조된 인산칼슘계 결정들과 불소 이온과의 상호작용을 알아보기 위해 HA 26.4 mg, OCP 35.2 mg, DCPD 45.3 mg을 각각 50 ppm 불소 이온 용액 (2.63 mM NaF) 20 mL 속에 넣고 상온에서 stir bar를 이용하여 120 rpm의 속도로 교반 시키면서 시간에 따른 불소 이온의 양을 불소 이온 전극을 이용하여 매 시간 측정하였다. 각각의 조건에 따라 5번씩 실험을 하여 평균값과 표준 편차를 측정하였다. 넣어준 각각의 인산칼슘계 결정들의 양은 반응 후 결과물 (product)이 fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)임을 고려하여 Ca:F의 화학양론비(stoichiometry)를 5:1로 계산한 값이다. 유리 바이알의 경우 반응이 진행되는 동안 불소에 녹을 수 있기 때문에 isotactic polypropylene 바이알을 이용하여 실험을 진행하였고, Teflon 코팅이 된 막대 모양의 magnetic stir bar를 이용하였다. pH에 따른 영향을 측정하기 위해 1 N 농도의 질산 (HNO_3)을 이용하여 반응 초기 pH를 7과 3으로 조절하였고 자발적인 반응을 관찰하기 위해 반응 도중 pH를 일정하게 유지하지 않고 pH의 변화를 측정하였다. Thermo Electron Corporation 사의 Orion 8102BNUWP ROSS Ultra glass combination pH electrode와 9609BNWP Combination fluoride electrode를 Orion 4-Star pH/ISE Benchtop meter에 연결하

여 pH와 불소 농도의 변화를 측정하였다. 반응 24시간 후 남은 결과물은 거름종이를 이용하여 걸러준 뒤, 60°C 오븐에서 건조하여 분석하였다.

2.4 고분자 첨가제의 영향 관찰

2.3에서의 불소 이온 흡수 실험과 동일한 조건에서 각각의 고분자 첨가제를 넣어준 뒤 고분자 첨가제가 불소 이온 흡수에 미치는 영향을 분석하였다. 분자량의 단위가 다른 두 가지 종류의 고분자의 첨가제를 같은 농도를 첨가함으로써 각각의 고분자 첨가제들의 분자량에 따른 효과를 관찰하였고, 분자량이 비슷한 PEG 8k, PAA 15k, PEI 25k를 10 μ M, 1 μ M, 0.1 μ M 농도 첨가함으로써 고분자 첨가제의 농도에 따른 효과 또한 관찰하였다.

2.5 초음파의 영향 관찰

Scientz-II D Ultrasonic Cell Crusher (probe size 6 mm)을 이용하여 ultrasonication이 불소 이온 흡수에 미치는 영향을 관측하였다. 앞선 실험에서와 동일한 조건에서 stir bar를 이용하여 교반을 하는 대신 ultrasonication을 하면서 실험을 진행하였다. 가해진 초음파의 pulser ratio는

20% (190 W), pulser on/off time은 0.5/9.9 초로 하였다. 앞선 실험과 마찬가지로 시간에 따른 수용액 속의 불소 이온 농도를 불소 전극을 이용하여 측정하였다.

2.6 제조된 결정들의 특성 분석

불소 이온과의 반응 전후의 인산칼슘계 결정들의 형태 변화를 scanning electron microscopy (SEM: JEOL JSM-6401F, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 표면 전하를 최소화하기 위해 Cressington Sputter Coater 108 (Watford, UK)를 이용하여 표면에 Au 코팅을 하였다. JEOL, EX-54175 JMU를 이용하여 energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 찍어 각각의 인산칼슘계 결정들의 Ca/P 비를 확인하였다. 결정상의 변화를 wide-angle X-ray diffraction를 이용해서 확인하였다. 실험에 사용된 기기는 A Bruker (Billerica, USA) D8 Advance General Area Detector Diffraction System (GADDS) 이고 광원은 Cu K α ($\lambda = 0.154$ nm)이고 40 kV, 45 mA에서 발생하였다. 2 theta 범위는 4-40°이고 300초간 측정하였다. 측정된 결과는 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)를 이용해서 분석하였다.

실험에 사용된 각각의 인산칼슘계 결정들의 단위 질량 당 표면적 측정을 위해 메틸렌 블루 (MB, methylene blue)를 이용한 분자 흡착법을

이용하였다. [19-21]. HA, OCP, DCPD를 각각 100 mg 씩 MB 수용액 (0.10 mM, 20 mL, pH 7)에 24 시간 동안 넣어둔 뒤, 각각의 결정들을 제거하고 남아있는 MB용액의 농도를 UV 흡광도를 이용해 계산하였다. 실험에 사용된 기기는 UV/Vis Spectrophotometer (Jasco V-560, Tokyo, Japan)이다. MB 한 분자가 차지하는 표면적은 약 1.3 nm^2 로 알려져 있고 [19] 초기 MB 농도에서 24시간 후 남아있는 농도를 빼서 각각의 결정들에 흡착된 농도를 구하여 HA, OCP, DCPD의 단위 질량당 표면적을 구할 수 있다.

Zetasizer 2000 (Malvern Instrument, Malvern, UK)를 이용하여 HA, OCP, DCPD 표면의 제타 전위를 측정하였다. 각각의 결정 20 mg을 증류수 20 mL에 넣고 1~2 분간 흔들어 준 뒤 현탁액 2~3 mL를 채취하여 제타 전위를 측정하여 각각의 5번 실험의 평균값과 표준 편차를 측정하였다.

DCPD 단결정의 표면 변화를 atomic force microscopy (AFM)을 이용하여 관찰하였다. AFM은 contact mode로 측정하였으며 사용된 기기는 MFP3D-SA (Asylum research, Santa Barbara) equipped with an Olympus Micro Cantilever OMCL-AC240TS-C2이고 1 Hz의 스캔 속도로 256 pixel size의 image를 얻었다.

3 결과 및 고찰

3.1 제조된 인산칼슘계 미네랄의 분석

제조된 인산칼슘계 결정들의 SEM image를 그림 2-2에 나타내었다. HA와 OCP는 큰 종횡비를 가지는 칼날 형태 구조를 가지고 있고 [16], DCPD는 판상 형태의 결정들이 구형체 (spherulite) 구조를 보이고 있는데 이는 이전의 연구 결과와 일치하고 있다 [17]. HA와 OCP의 결정들의 크기는 매우 다양한데 이는 다양한 핵 생성 시간과 일련의 Ostwald ripening의 영향으로 인한 것으로 보인다. 반면 DCPD 결정은 크기가 균일한데 이는 젤라틴 매트릭스 내에서 결정이 성장된 영향으로 보인다 [22].

그림 2-3은 각각의 결정의 2 theta 값을 미리 알려진 JCPDS data와 비교하여, 주요 diffraction peak의 Miller index와 함께 나타낸 것이다. 그림 2-3 (a)는 HA의 XRD pattern으로 2 theta 10.8°, 25.9°, 31.8°에서 각각 HA의 주요 면인 (1 0 0), (0 0 2), (2 1 1) 면의 characteristic peak을 확인할 수 있었다. 그림 2-3 (b)에서 2 theta 4.8°와 26.0°에서 각각 OCP의 (1 0 0), (0 0 2) 면의 peak을 그림 2-3 (c)에서 2 theta 11.7°와 20.9°에서 DCPD의 주요 면인 (0 2 0), (1 2 1) 면의 peak을 확인할 수 있었다. Table. 1에 각각의 인산칼슘계 미네랄의 EDX를 통해 관측한 Ca/P ratio와 화학 구조식을 이용해서 계산한 값을 비교하여 나타내었다. EDX를 통해 관측한 Ca/P ratio는 HA 1.59,

OCP 1.4, DCPD 1.01로 화학 구조식을 이용해서 계산한 값과 거의 일치함을 볼 수 있었다. SEM 사진으로 본 HA, OCP, DCPD의 외형이 기존의 연구에서 나온 결과와 흡사하고 각각의 결정의 주요 면의 characteristic peak이 참고 문헌과 일치함을 통해 HA, OCP, DCPD 모두 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 인산칼슘계 미네랄을 이용한 불소 이온 흡수

Fluoride-selective electrode를 이용하여 각각의 반응이 진행되는 동안 sodium fluoride 수용액 속에 남아있는 불소 이온 농도를 시간에 따라 5번씩 측정한 평균값과 표준 편차를 그림 2-4에 나타내었다. 불소 이온의 흡수 속도는 DCPD > OCP > HA 순서를 보였고, 모든 종류의 결정에서 pH 3에서 반응이 빠르게 진행이 됨을 확인할 수 있는데 이는 낮은 pH에서 각각의 결정들의 용해도가 높기 때문이다 [23]. 24 시간의 반응이 끝난 후 DCPD와 불소가 반응했을 때 pH 3에서 1.7 ppm, pH 7에서 3.1 ppm의 적은 불소 이온만이 남아있음을 볼 수 있다. 같은 조건에서 OCP는 4.5 ppm, 9.7 ppm, HA는 19.8 ppm, 47.2 ppm의 불소 이온이 남아있었다. 이는 DCPD의 높은 용해도로 인한 것으로 각각의 용해도 곱 상수는 DCPD ($K_{sp} 10^{-6.6}$), OCP ($K_{sp} 10^{-96.6}$ - $10^{-98.6}$), HA ($K_{sp} 10^{-115.5}$ - 10^{-125})이다 [24-26].

불소 이온의 흡수 후에 일어나는 각각의 인산칼슘계 결정상의 변화를 XRD를 통해 살펴보았다. 반응이 빠르게 일어난 pH 3 조건에서 HA, OCP, DCPD 결정을 불소 이온과 24시간 동안 반응시킨 후에 남은 반응물의 XRD pattern을 fluorapatite JCPDS card #15-876와 비교하여 그림 2-5에 나타내었다. 여기서 흥미로운 점은 반응 전에는 그림 2-3에서 보듯이 완전히 달랐던 세가지 결정의 XRD pattern이 모두 reference인 FHA의 XRD pattern과 거의 일치하며 characteristic peak인 2 theta 25.9°에서 나타나는 (0 0 2) 면의 peak과 31.9°에서 나오는 (2 1 1) 면의 peak 역시 동일하게 나타난다는 점이다. DCPD의 경우 그 characteristic peak이 완전히 사라졌고 OCP의 경우는 2 theta 4.8°에서 나오는 (1 0 0) 면의 peak을 제외하고는 사라졌음을 확인할 수 있었다. OCP와 DCPD와 달리 FHA과 HA의 경우는 그 결정 구조가 거의 흡사하여 XRD pattern에 의해 HA에서 FHA로의 변환을 확인하는 것이 어려운 것으로 알려져 있다. FHA, HA, OCP, DCPD의 결정 구조에 관한 정보를 Table 2에 요약하였다 [29-30].

그림 2-6은 불소 이온의 흡수 이후에 변화된 HA, OCP, DCPD 결정의 SEM image이다. 전체적인 모양은 그림 2-2와 마찬가지로 HA와 OCP는 칼날 형태의 구조를 가지고 있고 DCPD는 구형체 구조를 가지고 있음을 볼 수 있었다. 그러나 그림 2-2에서 볼 수 없었던 원래의 결정상보다 훨씬 작은 둥근 형태나 바늘 형태의 결정들이 HA에는 붙어있고, OCP에

는 바늘 형태의 결정들이 주로 붙어 있음을 확인할 수 있었다. DCPD의 경우는 20 μm 에서 30 μm 정도이던 구형체 구조의 지름이 2 μm 에서 3 μm 정도로 줄어들었고 구형체를 이루던 결정이 판상 구조에서 막대 형태로 바뀌었음을 확인할 수 있었다. FHA 결정은 육각기둥 형태의 모양으로 이루어진 것으로 보고되어 있다 [27]. XRD 패턴의 변화와 SEM에서 새롭게 보이는 육각기둥 형태의 막대들이 생기는 것으로 OCP와 DCPD가 불소와 반응하여 FHA로의 변환이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

반응물인 OCP와 DCPD 결정들에 비해 결과물인 FHA의 ($K_{\text{sp}} 10^{-120}$ - 10^{-123})가 용해도가 낮고 초기 불소 이온이 50 ppm 농도로 존재하기 때문에 OCP와 DCPD의 calcium이온은 녹아 나오는 즉시 FHA로 변환된다고 가정할 수 있다. 따라서, 칼슘 이온이 녹아 나오는 속도를 위 반응의 속도 결정 단계로 볼 수 있는데 이렇게 용해 속도가 반응 속도를 결정짓는 조건에서는 반응 속도 상수를 Noyes-Whitney 식을 사용하여 구하는 것이 적합한 것으로 알려져 있다. Noyes-Whitney 식은 다음과 같다 [31].

$$dM/dt = k_d A (C_s - C_b) = (D/h) A (C_s - C_b),$$

dM/dt 은 반응 속도 (mol/s), k_d 는 반응 속도 상수 (m/s), A 는 결정의 표면적 (m^2), C_s 는 결정의 표면 근처의 포화 농도, C_b 는 bulk concentration

(mol/m³), D 는 확산 계수 (m²/s), h 는 확산 경계층 (diffusion boundary layer) 의 두께 (m)이다 [31,32]. 반응 초기의 0~3 시간 동안의 불소 이온 농도를 바탕으로 반응 속도가 계산되었고, DCPD와 OCP의 용해도 값으로부터 [33] 각각 $C_s = 1.1 \times 10^{-3}$, 9.0×10^{-4} mol/L 값을 얻었다. FHA의 용해도 곱 상수와 초기 불소 이온 농도와의 평형 상태 방정식을 이용하여 $C_b = 7.8 \times 10^{-6}$ mol/L 값을 얻었다. MB 흡착법을 이용해 측정된 DCPD와 OCP의 표면적 A 는 각각 0.62, 0.42 m²/g이다. 위의 값들로부터 계산된 반응속도 상수 k_d 값은 DCPD 3.3×10^{-7} m/s, OCP 4.4×10^{-7} m/s이다.

3.3 고분자 첨가에 따른 반응 속도 변화 관찰

그림 2-7 (pH 3)과 2-8 (pH 7)은 앞선 실험과 같은 조건에서 8k PEG 10 μM, 15k PAA 10 μM, 25k PEI 0.1 μM를 각각 넣어주고 남아있는 불소 이온 농도를 시간에 따라 나타낸 그래프이다. 분자량이 비슷한 고분자들로 비교했으며 PEI의 경우 같은 농도를 넣어주었을 때, PEI 자체가 불소와 반응하는 성질로 인해 정상적인 불소 이온 농도 관측이 불가능한 이유로 다른 고분자보다 낮은 농도로 실험을 진행하였다. 고분자를 첨가하였을 경우 역시 전체적으로 DCPD의 반응 속도가 가장 빠르게 일어났으며, 낮은 pH 조건에서 더 반응이 잘 진행이 됨을 확인할 수 있었다. 특이한 점

은 PEG와 PAA를 첨가하였을 때는 반응을 다소 느려지는 것을 볼 수 있었지만, PEI를 첨가하였을 때는 1/100의 농도만 넣어주었음에도 반응이 거의 진행되지 않았음을 확인할 수 있었다.

같은 분자량의 고분자들의 농도를 1/10씩 (8k PEG 1 μ M, 15k PAA 1 μ M, 25k PEI 0.01 μ M) 넣어주고 고분자의 농도 변화가 반응에 미치는 영향을 살펴보고, 분자량이 다른 100k PEG 10 μ M, 1.8k PAA 10 μ M를 넣어주고 분자량을 변화가 반응에 미치는 영향을 살펴보았다. 그림 2-9부터 2-17에 걸쳐서 고분자의 농도와 분자량의 영향에 대해 그래프로 나타내었다. 예상대로 작은 농도의 PEG와 PAA를 첨가했을 때는 반응 속도가 덜 느려짐을 확인할 수 있으나 PEI의 경우 작은 농도에서도 반응을 거의 막는 것을 볼 수 있었다. 더 큰 분자량을 첨가한 PEG 경우 반응 속도를 더 느려지게 하였고 작은 분자량을 첨가한 PAA의 경우 덜 느려졌음을 볼 수 있었는데 이는 고분자의 분자량이 클수록 체인의 길이가 길어져 방해 효과가 더 커진 것으로 보인다. 각각의 고분자들이 첨가되었을 때 계산된 반응 속도 상수를 Table 3과 4에 정리하였다.

3.4 고분자 첨가로 인한 고체상의 변화 관찰

그림 2-18에서는 pH 3 조건에서 HA, OCP, DCPD에 각각의 고분자

를 넣어주고 불소 이온과 24 시간 동안 반응시킨 후에 남은 생성물의 XRD pattern을 fluorapatite JCPDS card #15-876와 반응이 진행되기 전의 순수한 HA, OCP, DCPD의 XRD pattern과 비교하였다. 앞서와 마찬가지로 HA는 FHA와의 구조상의 유사함 때문에 비교가 힘들었지만, OCP와 DCPD는 불소 이온 농도의 변화와 마찬가지로, PEG와 PAA를 첨가하였을 때 남아있는 생성물의 peak를 보면 FHA의 characteristic peak인 25.9° (0 0 2) 면과 31.9° (2 1 1) 면의 peak이 보임을 통해 FHA로의 반응이 진행됨을 확인할 수 있었다. 반면 PEI를 첨가하였을 경우는, 원래의 OCP와 DCPD의 characteristic peak과 동일한 peak을 보여서 반응이 거의 진행되지 않았음을 확인할 수 있었다.

그림 2-19, 2-20, 2-21에서는 pH 3 조건에서 HA, OCP, DCPD에 각각의 고분자를 넣어주고 불소 이온과 24 시간 동안 반응시킨 후에 남은 생성물의 SEM image를 보여주고 있다. 그림 2-19에서 HA의 경우 (a) PEG와 (b) PAA 첨가 시 FHA가 생성된 증거는 찾을 수 없었으나 칼날 모양의 표면 위에 작은 결정들이 생겨나는 것을 볼 수 있는데, 이는 아무런 첨가제 없이 반응을 진행한 그림 2-6 (a)에서 보이는 것과 유사한 형태이다. 한편 (c) PEI를 첨가하였을 때에는 완전히 깨끗한 칼날 모양을 구조를 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. 그림 2-20에서 OCP 역시 마찬가지로 (a) PEG와 (b) PAA를 첨가하였을 때는, 아무런 첨가제 없이 반응을 진행한

그림 2-6 (b)의 사진과 비슷하게 작은 바늘 모양의 FHA 결정들이 칼날 모양의 큰 판상 위에서 자라고 있음을 확인할 수 있었고, (c) PEI를 첨가하였을 때는 완전히 깨끗한 칼날 모양을 구조를 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. 그림 2-21에서 DCPD에 (a) PEG를 첨가했을 때도 마찬가지로 그림 2-6 (c)에서 보이는 모양과 비슷하게 바늘 모양의 FHA 결정들이 구형체 구조를 띄고 있었고, (c) PEI를 첨가하였을 경우에도 판상 구조들이 모여서 만든 구형체 모양으로 원래의 DCPD의 형태를 유지하고 있음을 볼 수 있었다. 흥미로운 점은 DCPD에 (b) PAA를 첨가하였을 경우, HA와 OCP의 경우와는 달리 PEG를 첨가하였을 때와 다른 형태의 구조를 보인다는 것이다. 이는 PAA에 존재하는 COOH 기의 영향으로 볼 수 있는데, 이와 유사하게 citric acid를 첨가하여 FHA의 결정 성장을 관찰한 연구에 따르면 COOH기의 존재로 인해 FHA의 성장에 필요한 이온들이 상대적으로 빠르게 공급되어서 매우 큰 중횡비를 가지는 촘촘한 바늘 모양의 FHA가 만들어지기 때문으로 보고되어 있다 [34,35]. 고체상의 변화에서도 반응 속도와 마찬가지로 PEI 첨가는 반응이 거의 진행이 되지 않게 막는 것을 볼 수 있었고 PEG와 PAA 첨가는 반응 속도를 느리게 하여 반응물과 생성물 두 가지 모두 존재하고 있는 양상을 확인할 수 있었다.

3.5 고분자 첨가제의 방해 효과 원인 분석

앞서 진행한 모든 실험에서 PEI 첨가는 다른 고분자에 비해 인산칼슘계 결정들과 불소와의 반응을 막는데 탁월한 효과를 보였다. 이는 앞서 본 Noyes-Whitney 식에서 반응 속도 상수 $k_d = D/h$ 로 나타낼 수 있는데 PEI의 첨가 시 각각의 결정의 표면에 흡착된 PEI 층에 의해서 확산경계층의 두께가 두껍게 된 영향으로 분석된다 [31,32]. 다른 고분자들에 비해서 PEI의 흡착 층이 두꺼운 이유로는 정전기적 영향을 들 수 있다 [36,37]. 그림 2-22는 실험에 사용된 HA, OCP, DCPD에 각각의 고분자를 넣어줬을 때 농도에 따른 제타 전위의 변화를 나타낸 그래프이다. HA, OCP, DCPD 모두 초기의 제타 전위 값은 음의 값을 가지고 있으며 이로 인해 양의 전하를 띄는 PEI가 다른 고분자에 비해 더 두꺼운 흡착 층을 지닐 수 있게 되고 그림 2-22 (c)에서 보듯이 PEI의 흡착된 양이 늘어나면 제타 전위는 꾸준히 상승함을 볼 수 있다. PEG의 경우 전하를 띄지 않고 있기 때문에 농도에 따른 흡착 정도를 알 수 없었으며, PAA는 제타 전위가 소폭 감소하는 것으로 보아 농도의 증가에 따라 많은 흡착이 일어나지 않는 것으로 확인되었다.

3.6 초음파를 이용한 방해 효과 상쇄

그림 2-23, 2-24, 2-25는 8k PEG 10 μM , 15k PAA 10 μM , 25k PEI 0.1 μM 의 고분자를 넣어주고 앞선 실험과 동일한 조건에서 교반을 하지 않고 ultrasonication을 하면서 실험을 진행한 결과이다. 초음파의 효과는 고분자 첨가의 영향을 완전히 상쇄시키는 것으로 나타났다. 특히 DCPD에 PEI를 첨가하고 교반을 했을 때의 경우 반응의 진행을 완전히 막힌 것에 반해, PEI를 넣고 ultrasonication을 했을 경우 PEI를 넣지 않고 교반을 했을 때보다 더 빠른 반응 속도를 보였다. 이는 ultrasonication으로 인해 PEI의 흡착 층이 생성되는 것을 방해할 받는 것과 동시에 [38,39], DCPD의 입자들이 크기가 작아지면서 칼슘 이온과 불소 이온의 확산 속도가 빨라진 영향으로 볼 수 있다 [40,41].

3.7 원자 힘 현미경을 통한 표면 변화 관찰

그림 2-26에 제조된 DCPD 단결정의 XRD 패턴을 JCPDS와 함께 비교하여 나타내었다. Reference와 peak이 일치하는 것으로 보아 성공적으로 DCPD 단결정이 만들어졌음을 확인할 수 있었다. 그림 2-27에서 보듯이 DCPD 표면에서 Ca-O-H₂O cluster와 HPO₄ cluster가 일정한 방향을 가지고 자라게 되므로 DCPD 표면에서 일반적으로 관찰할 수 있는 pit은 삼각형 모양을 보이는 것으로 알려져 있다 [18].

그림 2-28과 2-29에 불소와의 반응 전과 후의 DCPD 표면의 AFM image를 나타내었다. 그림 2-28 (a)에서 제조된 DCPD 단결정이 대략 2 μm 의 삼각형 모양의 pit을 보이고 있음을 확인하였다. 그림 2-28 (b)에서 보듯 불소와의 반응 1 시간이 지난 후 DCPD 표면의 삼각형 pit은 대략 6 μm 로 커졌으며, fluorapatite으로 여겨지는 작은 deposit들이 보이기 시작하였다. 그림 2-28 (c)에서 반응 6 시간이 지난 후, 대략 1 μm 의 높이 차를 보이는 macro-step이 보이기 시작했으며 더 많은 deposit이 생겼음을 확인할 수 있었다. 반면 PEI를 첨가하여 주었을 때는 반응 12 시간이 지났음에도 여전히 삼각형 모양의 pit이 유지되고 있음을 그림 2-29 (c)에서 확인할 수 있었다. 이는 PEI 첨가 시 미네랄의 제타 전위 값이 상승한다는 결과와 더불어 PEI의 첨가가 표면 흡착을 통해서 확산 경계층을 두텁게 하여 불소 흡수를 방해한다는 것을 뒷받침해준다 [38,39].

4. 결론

인산칼슘계 미네랄과 불소 이온과의 상호 작용을 알아보기 위해 순수한 상의 HA, OCP, DCPD를 제조하였으며, 제조한 결정들을 불소 이온과 반응시켰다. 각각의 결정은 pH가 낮은 조건에서 불소 이온과 빠르게 반응하였으며, 용해도가 가장 높은 DCPD의 반응이 가장 빠르게 진행되

는 것을 통해 각 결정은 용해 후 새로운 결정이 생성되는 것으로 판단된다. 이를 바탕으로 용해 속도가 반응 속도 결정 단계일 때 성립하는 Noyes-Whitney 식을 적용하여 각각의 반응 속도 상수를 분석하였다. 또한 SEM image와 XRD pattern을 통해 각 결정들이 불소 이온이 반응하여 fluorapatite로 변환되었음을 확인하였다. PEG와 PAA 첨가는 반응 속도를 다소 느려지게 하는데 그쳤지만, PEI를 첨가하였을 때는 반응이 전혀 진행되지 않았다. 양전하를 띄는 PEI의 경우 음의 제타 전위를 띄는 인산칼슘계 결정들의 표면에 정전기적 인력을 통해 강하게 흡착되어 확산 경계층을 두텁게 함으로써 불소 이온의 흡수를 막는 데 탁월한 효과를 가지는 것으로 판단되며, 제타 전위 측정과 AFM을 통한 DCPD 표면 관측으로 이를 뒷받침하였다. 마지막으로 초음파를 가해주어 확산 경계층이 생기는 것을 막아서 고분자의 방해 효과를 상쇄시킬 수 있음을 확인하였다. 이를 통해 실제의 불소 이온 제거 공정에서 자연 유기물의 흡착으로 인한 방해 효과를 초음파를 이용하여 효과적으로 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 참고 문헌

- [1] H.A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, 1989 (Chapter 9).
- [2] R. Tang, G.H. Nancollas, J.L. Giocondi, J.R. Hoyer, C.A. Orme, Dual roles of Brushite crystals in calcium oxalate crystallization provide physicochemical mechanisms underlying renal stone formation, *Kidney Int.* 70 (2006) 71–78.
- [3] B.K. Canales, L. Anderson, L. Higgins, K. Ensrud-Bowlin, K.P. Roberts, B. Wu, I.W. Kim, M. Monga, Proteome of human calcium kidney stones, *Urology* 76 (2010), 1017.e13–1017.e20.
- [4] G.N. Jenkins, Theories on the mode of action of fluoride in reducing dental decay, *J. Dent. Res.* 42 (1963) 444–452.
- [5] G. Boivin, P. Chavassieux, M.C. Chapuy, C.A. Baud, P.J. Meunier, Skeletal fluorosis histomorphometric analysis of bone changes and bone fluoride content in 29 patients, *Bone* 10 (1989) 89–99.
- [6] T. Aoba, O. Fejerskov, Dental fluorosis: chemistry and biology, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 13 (2002) 155–170.
- [7] J.D. Bartlett, S.E. Dwyer, E. Beniash, Z. Skobe, T.L. Payne-Ferreira, Fluorosis: a new model and new insights, *J. Dent. Res.* 84 (2005) 832–836.
- [8] M.F. Chang, J.C. Liu, Precipitation removal of fluoride from semiconductor wastewater, *J. Environ. Eng.* 133 (2007) 419–425.
- [9] S.E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Boston, 1990

(Chapter 12).

- [10] B.C. Punmia, A.K. Jain, Waste Water Engineering, Laxmi Publications, New Delhi, 1998 (Chapter 22).
- [11] Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, S. Nicolas, A. Elmidaoui, Fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalination* 133 (2001) 215–223.
- [12] I. Abe, S. Iwasaki, T. Tokimoto, N. Kawasaki, T. Nakamura, S. Tanada, Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 35–39.
- [13] M.J. Larsen, E.I.F. Pearce, Partial defluoridation of drinking-water using fluorapatite precipitation, *Caries Res.* 26 (1992) 22–28.
- [14] M.J. Larsen, E.I.F. Pearce, S.J. Jensen, Defluoridation of water at high pH with use of brushite, calcium hydroxide, and bone char, *J. Dent. Res.* 72 (1993) 1519–1525.
- [15] M.J. Larsen, E.I.F. Pearce, Defluoridation of drinking water by boiling with brushite and calcite, *Caries Res.* 36 (2002) 341–346.
- [16] J. Zhan, Y.-H. Tseng, J.C.C. Chan, C.-Y. Mou, Biomimetic formation of hydroxyapatite nanorods by a single-crystal-to-single-crystal transformation, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 2005–2010.
- [17] K. Furuichi, Y. Oaki, H. Imai, Preparation of nanotextured and nanoribrous hydroxyapatite through dicalcium phosphate with gelatin, *Chem. Mater.* 18 (2006) 229–234.

- [18] J.L. Giocondi, B.S. El-Dasher, G.H. Nancollas, C.A. Orme, Molecular mechanisms of crystallization impacting calcium phosphate cements, *Philos. Trans. R. Soc. A* 368 (2010) 1937–1961.
- [19] N.W. Barker, H.G. Linge, Methylene blue dye adsorption on sulphide minerals—relevance to surface area measurement, *Hydrometallurgy* 6 (1981) 311–326.
- [20] A. Chiappone, S. Mareello, C. Scavia, M. Setti, Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method, *Can. Geotech. J.* 41 (2004) 1168–1178.
- [21] J.W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001 (Chapter2).
- [22] H.K. Henisch, *Crystal Growth in Gels*, Dover Publications, Inc., New York, 1996 (Chapter 4).
- [23] H. Oonishi, K. Oomamiuda, Degradation/resorption in bioactive ceramics in orthopaedics, in: J. Black, G. Hasting (Eds.), *Handbook of Biomaterial Properties*, Chapman & Hall, London, 1998 (Chapter 8).
- [24] L.H. Gevantman, Analytical chemistry, in: D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2001 (Section 8).
- [25] H.G. McCann, Solubility of fluorapatite and its relationship to that of calcium fluoride, *Arch. Oral Biol.* 13 (1968) 987–1001.

- [26] M.S.-A. Johnsson, G.H. Nancollas, The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 3 (1992) 61–82.
- [27] P.E. Mackie, R.A. Young, Location of Nd dopant in fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F:Nd}$, *J. Appl. Crystallogr.* 6 (1973) 26–31.
- [28] A.S. Posner, A. Perloff, A.F. Diorio, Refinement of the hydroxyapatite structure, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 308–309.
- [29] W.E. Brown, Octacalcium phosphate and hydroxyapatite, *Nature* 196 (1962) 1048–1050.
- [30] C.A. Beevers, The crystal structure of dicalcium phosphate dihydrate, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 273–277.
- [31] A.A. Noyes, W.R. Whitney, The rate of solution of solid substances in their own solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 11 (1897) 930–934.
- [32] A. Dokoumetzidis, P. Macheras, A century of dissolution research: from Noyes and Whitney to the biopharmaceutics classification system, *Int. J. Pharm.* 321 (2006) 1–11.
- [33] L.C. Chow, Development of self-setting calcium phosphate cements, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99 (1991) 954–964.
- [34] R. Kniép, S. Busch, Biomimetic growth and self-assembly of fluorapatite aggregates by diffusion into denatured collagen matrices, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 2624–2626.
- [35] Y.-J. Wu, Y.-H. Tseng, J.C.C. Chan, Morphology control of fluorapatite

- crystallites by citrate ions, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 4240–4242.
- [36] S. Schwarz, H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz, H.-J. Jacobasch, Polyelectrolyte adsorption on charged surfaces: study by electrokinetic measurements, *Colloids Surf. A* 140 (1998) 377–384.
- [37] M.M. Ramos-Tejada, C. Galindo-González, R. Perea, J.D.G. Durán, Effect of charged polyelectrolytes on the electrophoretic behavior, stability, and viscoelastic properties of montmorillonite suspensions, *J. Rheol.* 50 (2006) 995–1007.
- [38] Z. Guo, A.G. Jones, N. Li, The effect of ultrasound on the homogeneous nucleation of BaSO₄ during reactive crystallization, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1617–1626.
- [39] S.U. Rege, R.T. Yang, C.A. Cain, Desorption by ultrasound: phenol on activated carbon and polymeric resin, *AIChE J.* 44 (1998) 1519–1528.
- [40] D. Peters, Ultrasound in materials chemistry, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1605–1618.
- [41] F. Franco, L.A. Pérez-Maqueda, J.L. Pérez-Rodríguez, The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.* 274 (2004) 107–117.

	Chemical formula	Theoretical Ca/P	Experimental Ca/P ^a
HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	1.59
OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33	1.40
DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.00	1.01

^aExperimental Ca/P ratios were determined by EDS.

Table 2-1 Chemical formula and the Ca/P ratios of calcium phosphate crystals.

	Structure	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
FHA	hexagonal	P6 ₃ /m	9.366	9.366	6.883			
HA	hexagonal	P6 ₃ /m	9.432	9.432	6.881			
OCP	triclinic	P1	19.87	9.63	6.87	89.17	92.13	108.57
DCPD	monoclinic	I2/a	5.812	15.180	6.239	90	116.25	90

Table 2-2 Crystal structures of FHA, HA, OCP, and DCPD.

OCP	Mw (g/mol)	Concentration (μM)	Dissolution rate (mg/h)	$k_d/10^{-7}(\text{m/s})$
No additives	-	-	2.56	4.4
PEG	8,000	1.0	2.49	4.2
PEG	8,000	10	2.44	4.2
PEG	100,000	10	2.15	3.7
PAA	1,800	10	2.26	3.9
PAA	15,000	1.0	2.10	3.6
PAA	15,000	10	2.03	3.5
PEI	25,000	0.010	0.41	0.70
PEI	25,000	0.10	0.37	0.62

Table 2-3 The rate constant, k_d for the OCP at pH7 experiments in the presence of various polymers.

DCPD	Mw (g/mol)	Concentration (μM)	Dissolution rate (mg/h)	$k_d/10^{-7}(\text{m/s})$
No additives	-	-	6.38	3.3
PEG	8,000	1.0	5.31	2.8
PEG	8,000	10	4.95	2.6
PEG	100,000	10	3.49	1.8
PAA	1,800	10	4.50	2.4
PAA	15,000	1.0	4.21	2.2
PAA	15,000	10	2.86	1.5
PEI	25,000	0.01	0.65	0.34
PEI	25,000	0.1	0.57	0.30

Table 2-4 The rate constant, k_d for the DCPD at pH7 experiments in the presence of various polymers.

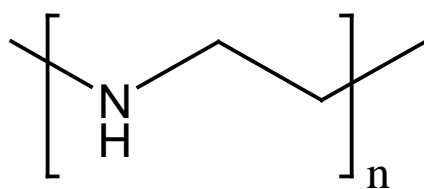
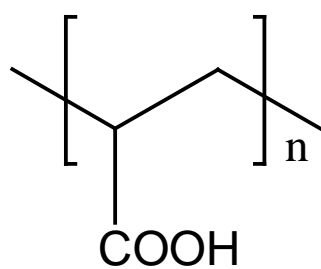
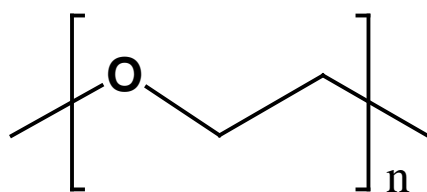


Figure 2-1. The structures of PEG, PAA and PEI.

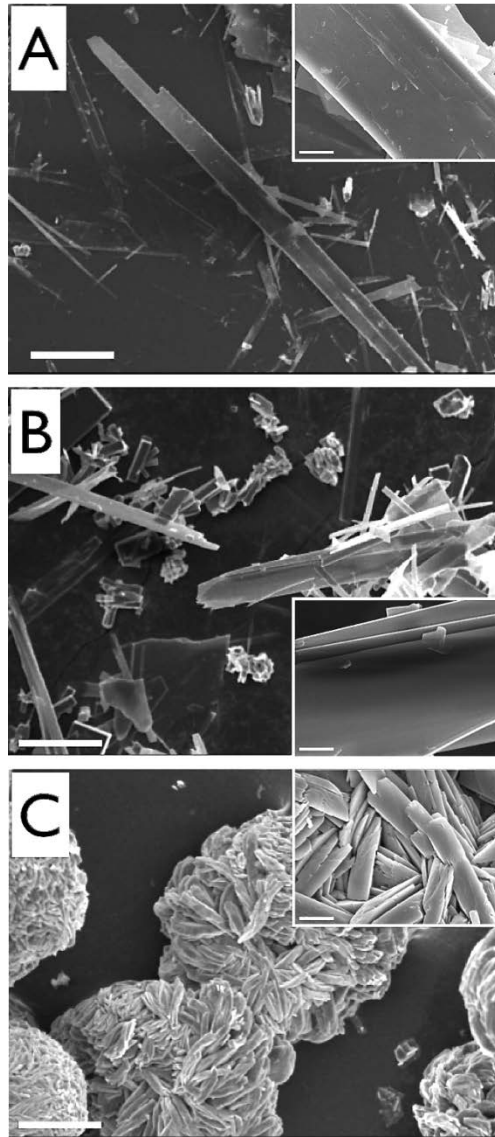


Figure 2-2. SEM images of (A) HA, (B) OCP, and (C) DCPD crystals.

Scale bars in the main images are equal to 20 μm , and those in the insets are 2 μm .

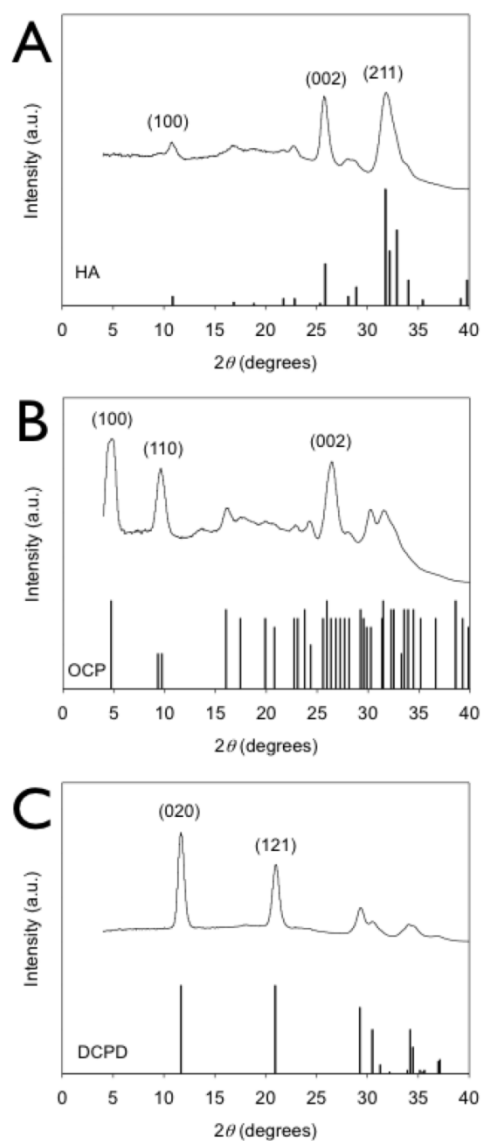


Figure 2-3. XRD patterns of (A) HA, (B) OCP, and (C) DCPD crystals. Also shown are the reference data from JCPDS: HA, 9-432; OCP, 26-1056; DCPD, 9-77.

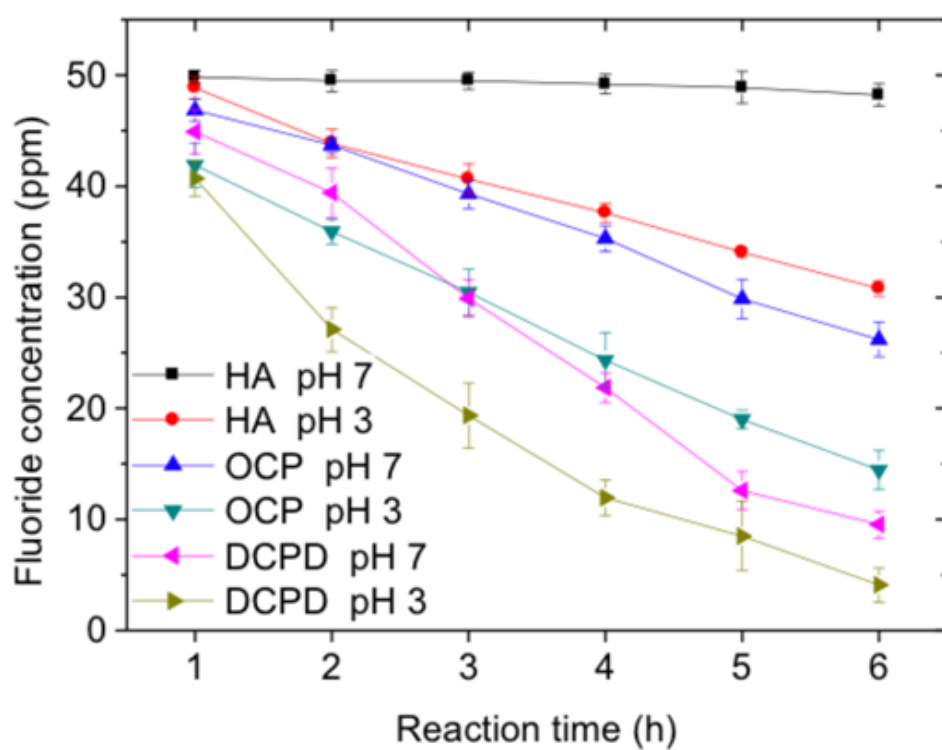


Figure 2-4. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with calcium phosphate crystals.

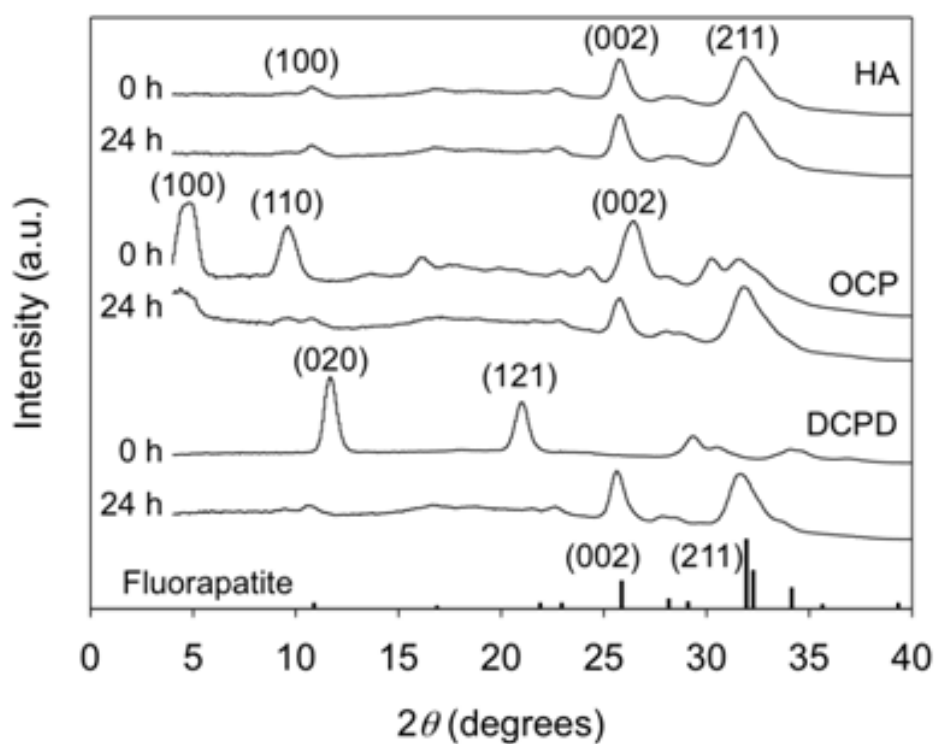


Figure 2-5. XRD patterns of HA, OCP, and DCPD crystals before and after 24-h reaction with fluoride at initial pH 3. Also shown is the reference pattern of fluorapatite: JCPDS 15-876.

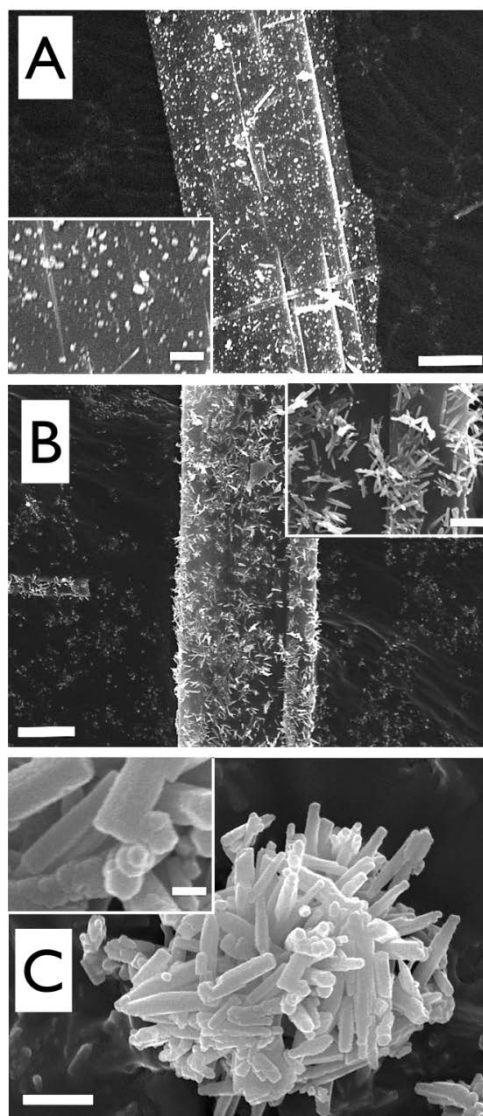


Figure 2-6. SEM images of the solid phase after reacting (A) HA, (B) OCP, and (C) DCPD crystals with fluoride for 24-h at initial pH 3. Scale bars in the main images are equal to 5 μm for (A), (B), and 0.5 μm for (C). Those in the insets are 1 μm for (A), (B), and 0.1 μm for (C).

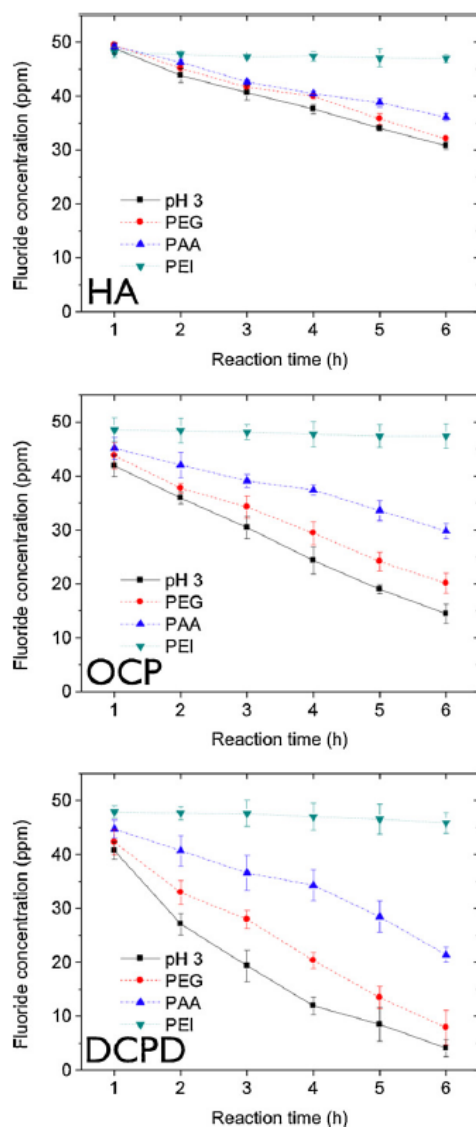


Figure 2-7. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with calcium phosphate crystals at initial pH 3, when polymeric additives were present.

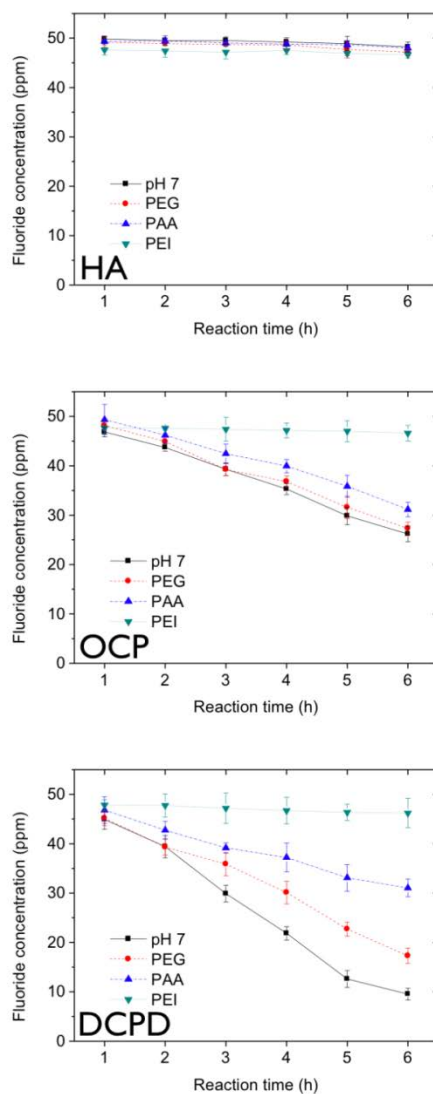


Figure 2-8. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with calcium phosphate crystals at initial pH 7, when polymeric additives were present.

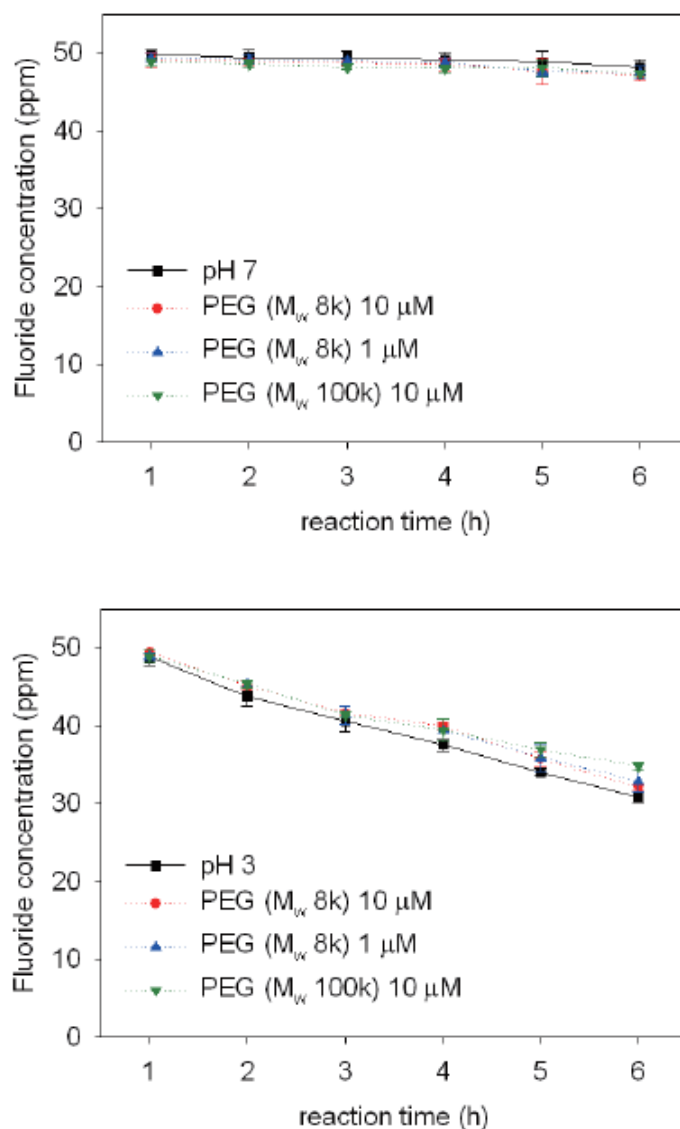


Figure 2-9. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with HA at initial pH 7 and 3, when 8k PEG 1 μM and 100k PEG 10 μM were added.

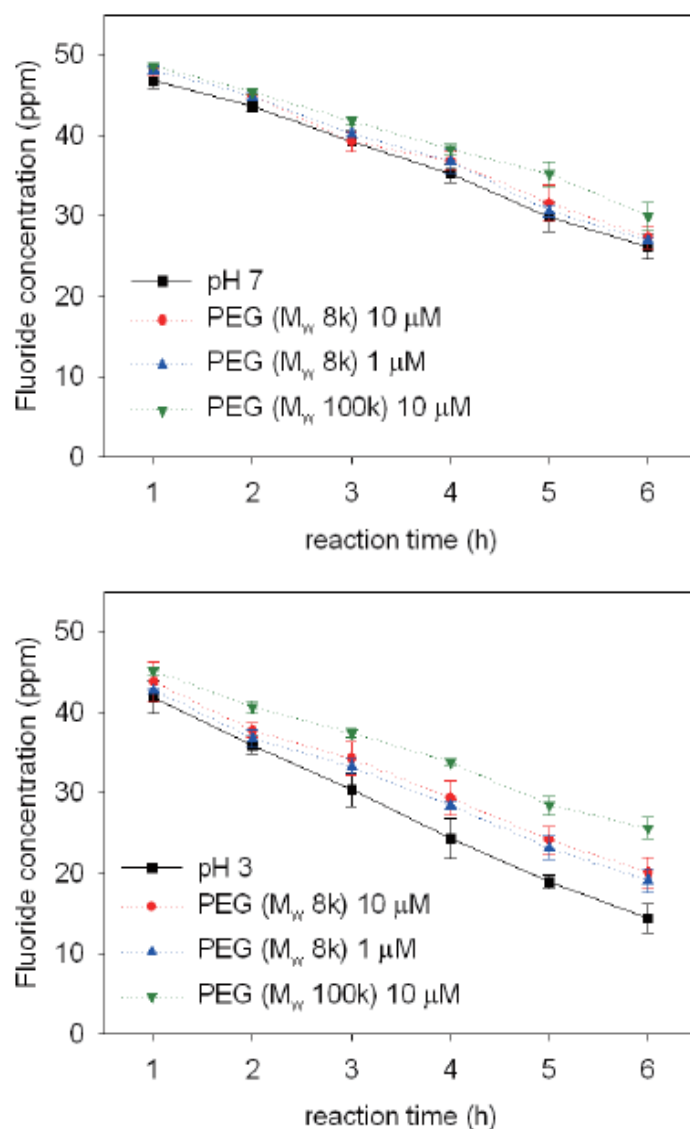


Figure 2-10. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with OCP at initial pH 7 and 3, when 8k PEG 1 μ M and 100k PEG 10 μ M were added.

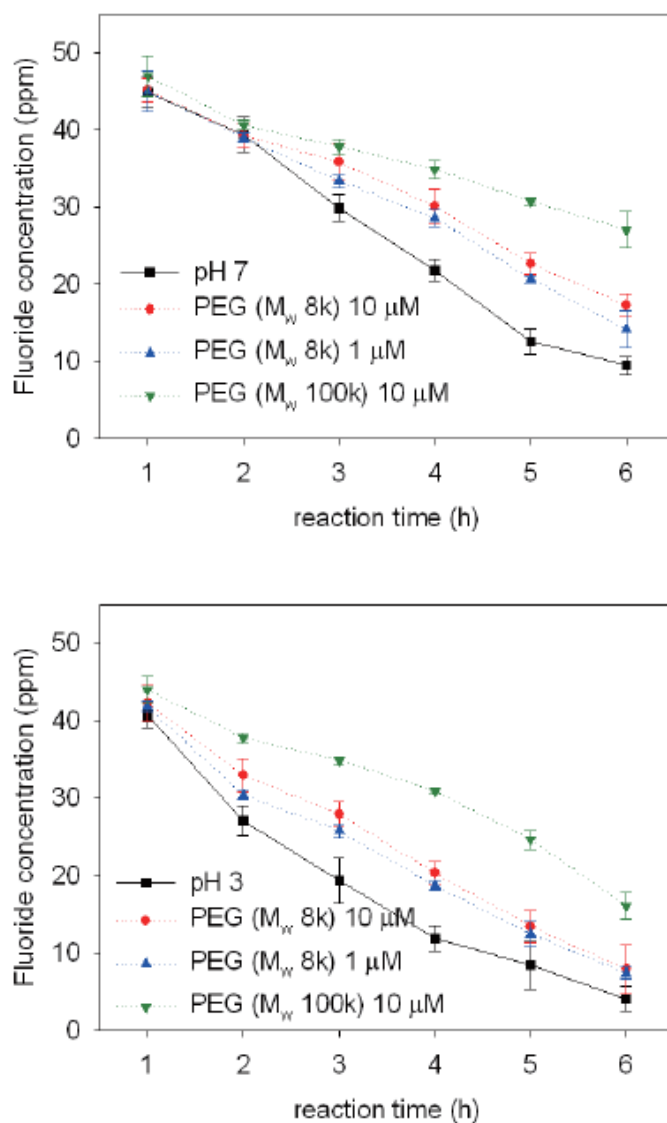


Figure 2-11. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with DCPD at initial pH 7 and 3, when 8k PEG 1 μ M and 100k PEG 10 μ M were added.

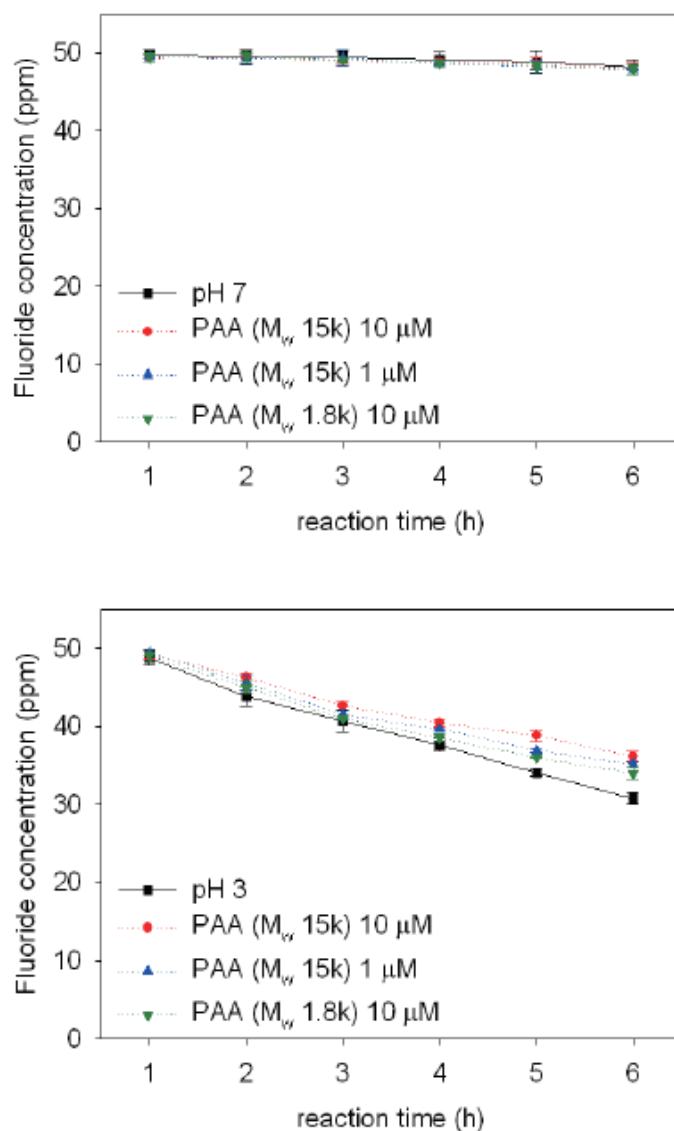


Figure 2-12. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with HA at initial pH 7 and 3, when 15k PAA 1 μ M and 1.8k PAA 10 μ M were added.

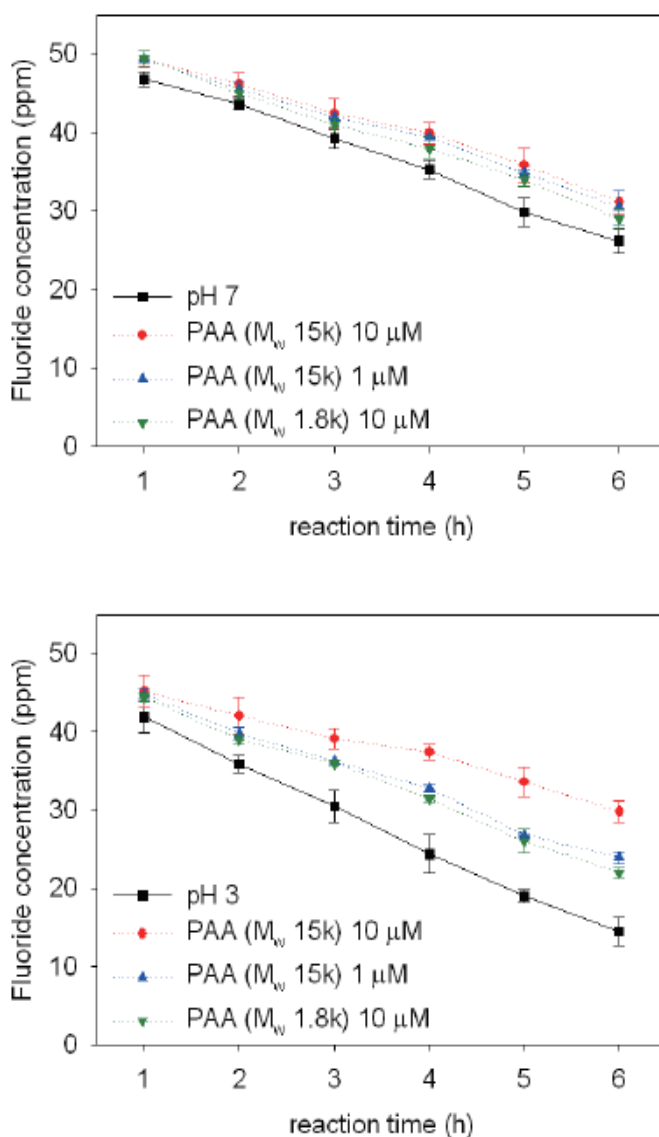


Figure 2-13. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with OCP at initial pH 7 and 3, when 15k PAA 1 μM and 1.8k PAA 10 μM were added.

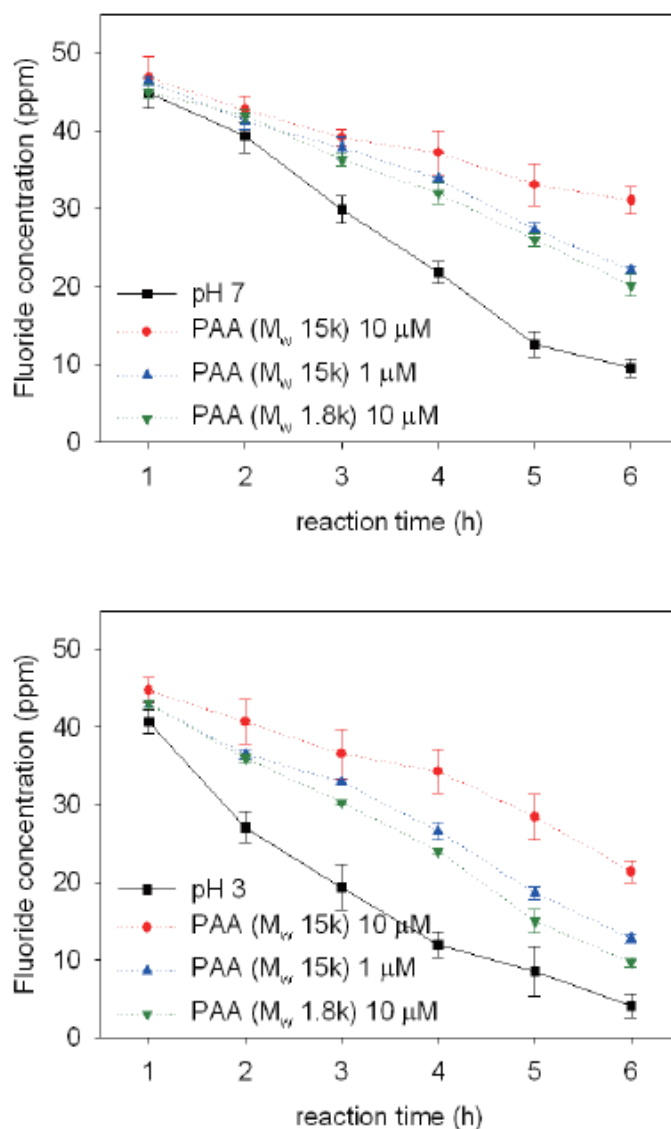


Figure 2-14. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with DCPD at initial pH 7 and 3, when 15k PAA 1 μ M and 1.8k PAA 10 μ M were added.

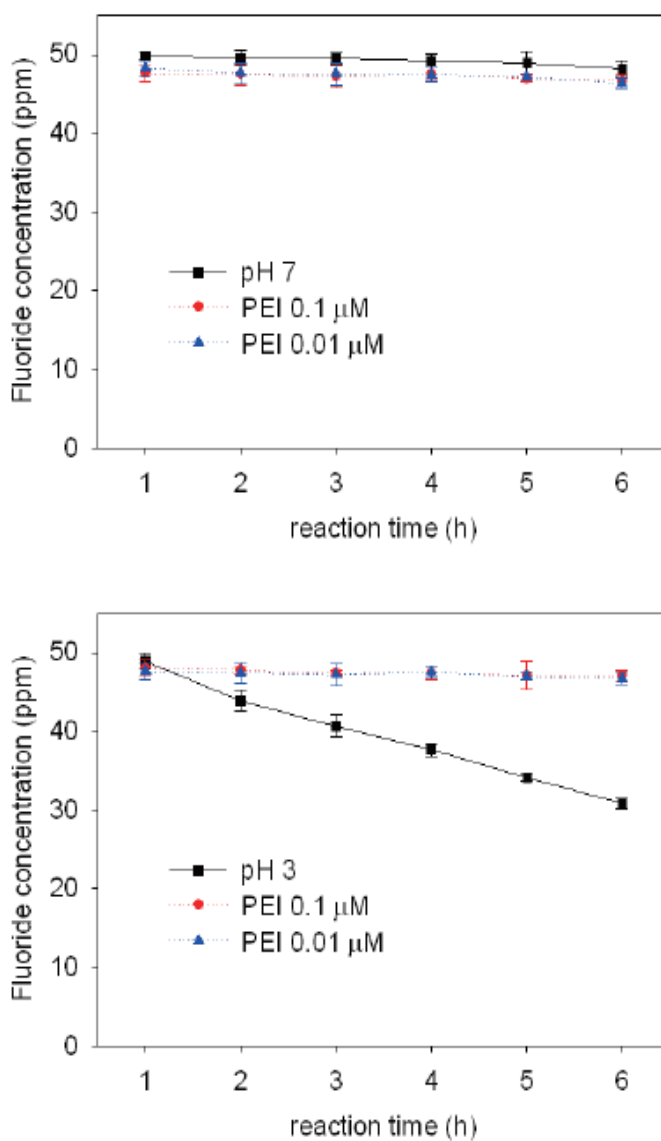


Figure 2-15. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with HA at initial pH 7 and 3, when 25k PEI 0.01 μM was added.

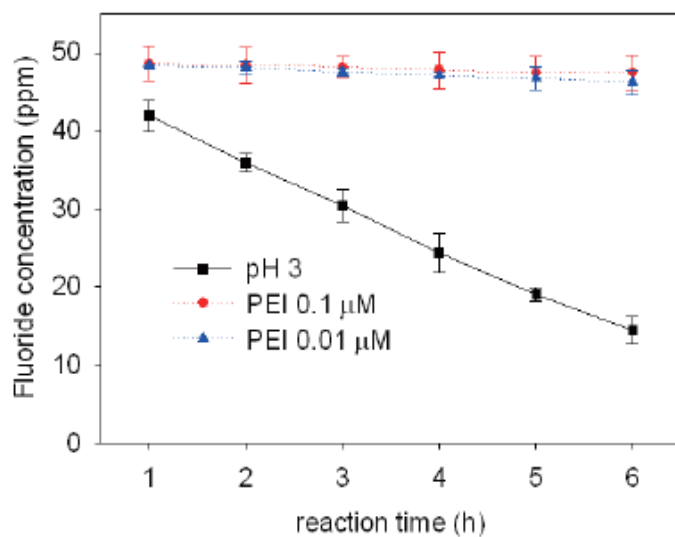
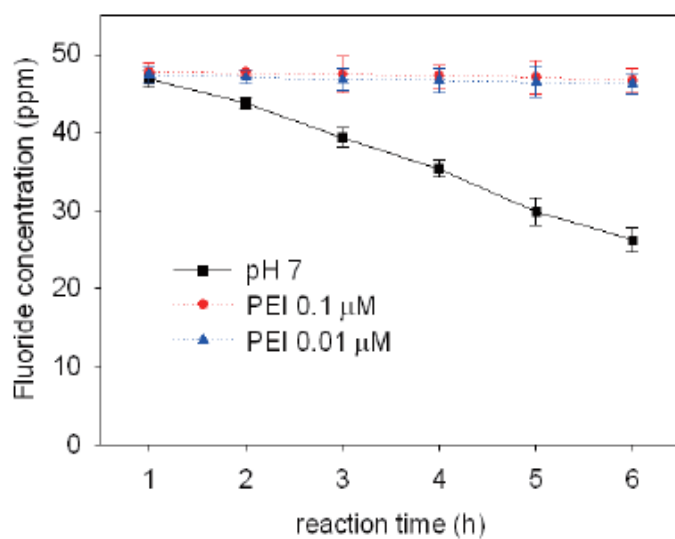


Figure 2-16. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with OCP at initial pH 7 and 3, when 25k PEI 0.01 μM was added.

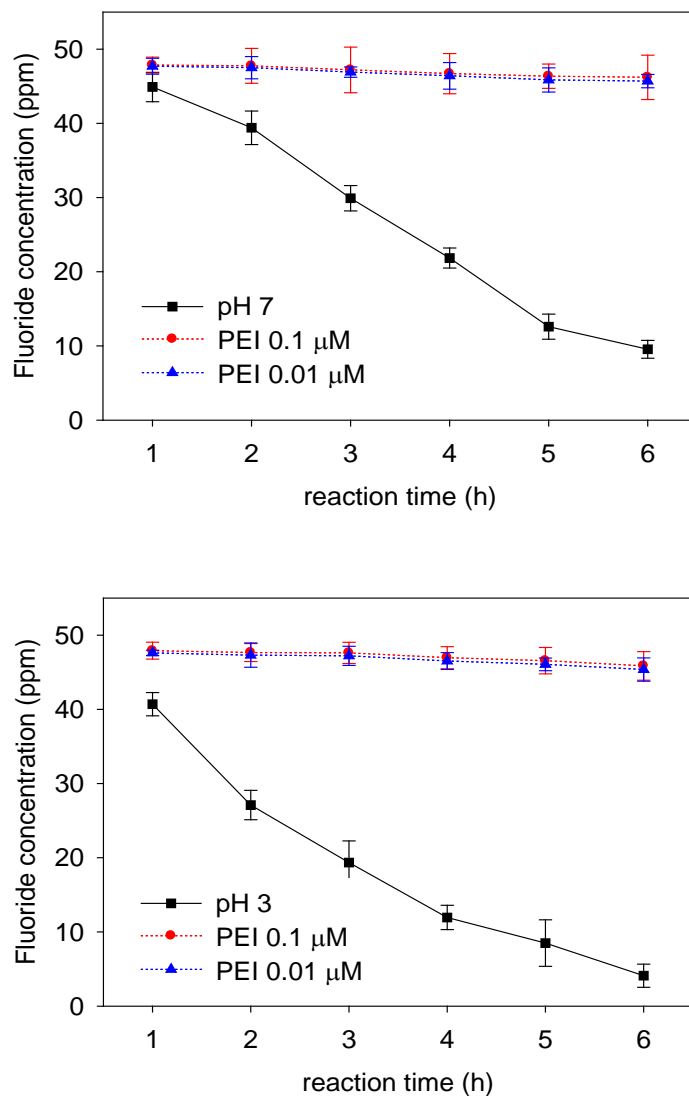


Figure 2-17. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with DCPD at initial pH 7 and 3, when 25k PEI 0.01 μM was added.

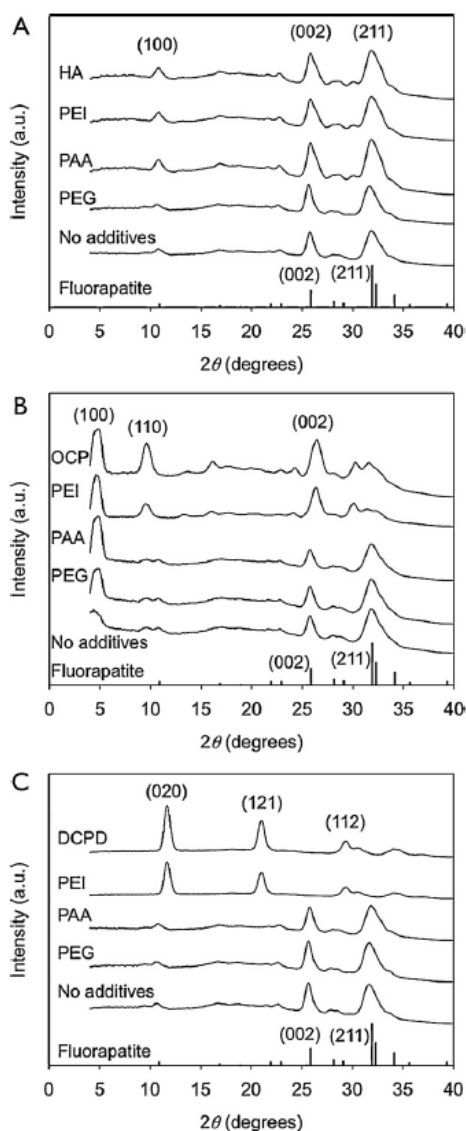


Figure 2-18. XRD patterns of (A) HA, (B) OCP, and (C) DCPD crystals before and after 24-h reaction with fluoride at initial pH 3. The reactions with PEI, PAA, or PEG were compared with those without additives. Also shown is the reference pattern of fluorapatite: JCPDS 15-876.

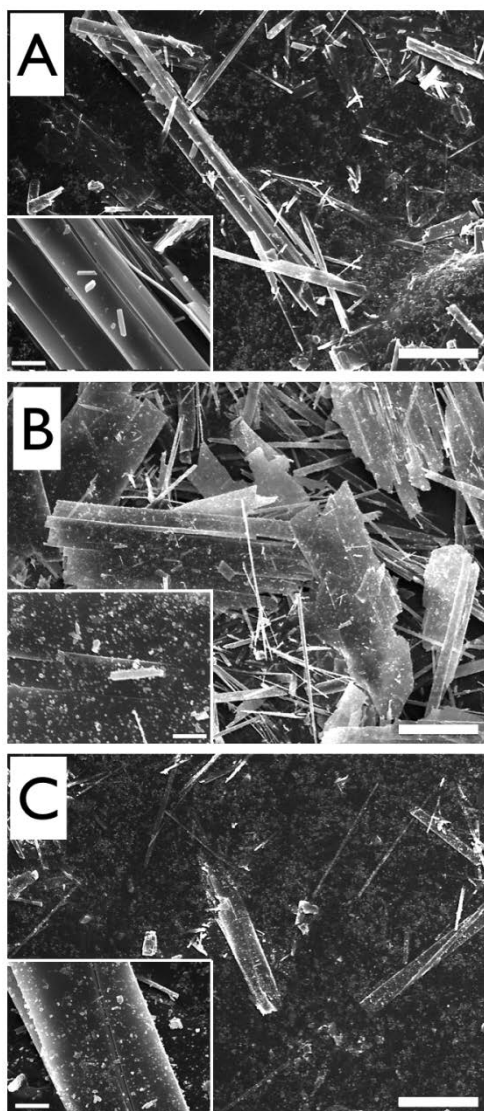


Figure 2-19. SEM images of reaction products after reacting HA with fluoride for 24-h at initial pH 3, in the presence of PEI (A), PAA (B), and PEG (C). Scale bars in the main images are equal to 20 μm , and those in the insets are 2 μm .

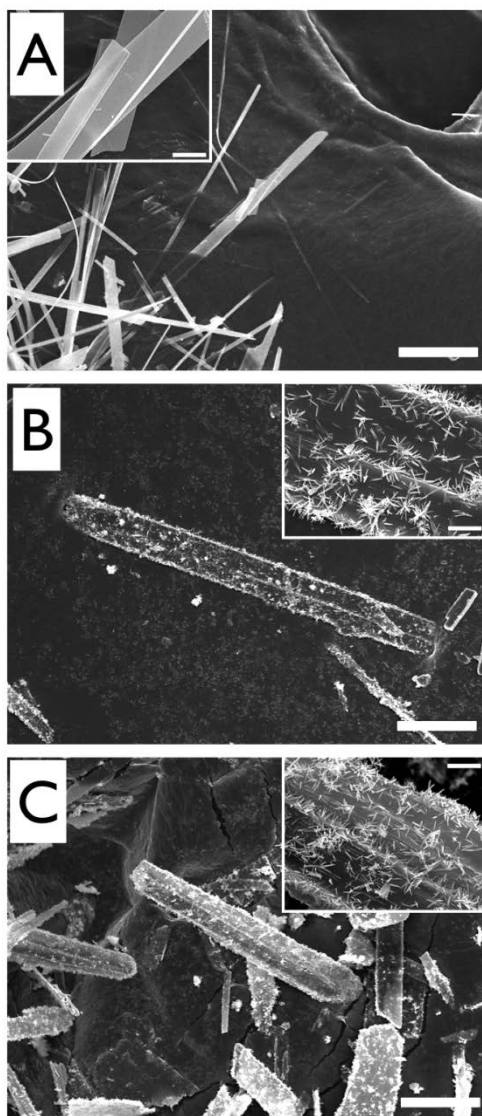


Figure 2-20. SEM images of reaction products after reacting OCP with fluoride for 24-h at initial pH 3, in the presence of PEI (A), PAA (B), and PEG (C). Scale bars in the main images are equal to 20 μm , and those in the insets are 2 μm .

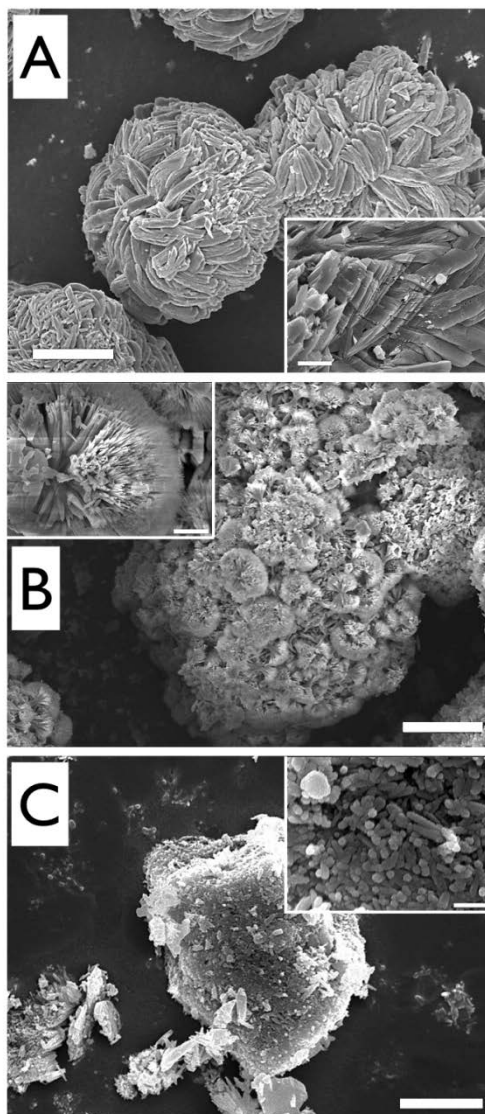


Figure 2-21. SEM images of reaction products after reacting DCPD with fluoride for 24-h at initial pH 3, in the presence of PEI (A), PAA (B), and PEG (C). Scale bars in the main images are equal to 20 μm for (A), (B), and 2 μm for (C). Those in the insets are 2 μm for (A), (B), and 0.2 μm for (C).

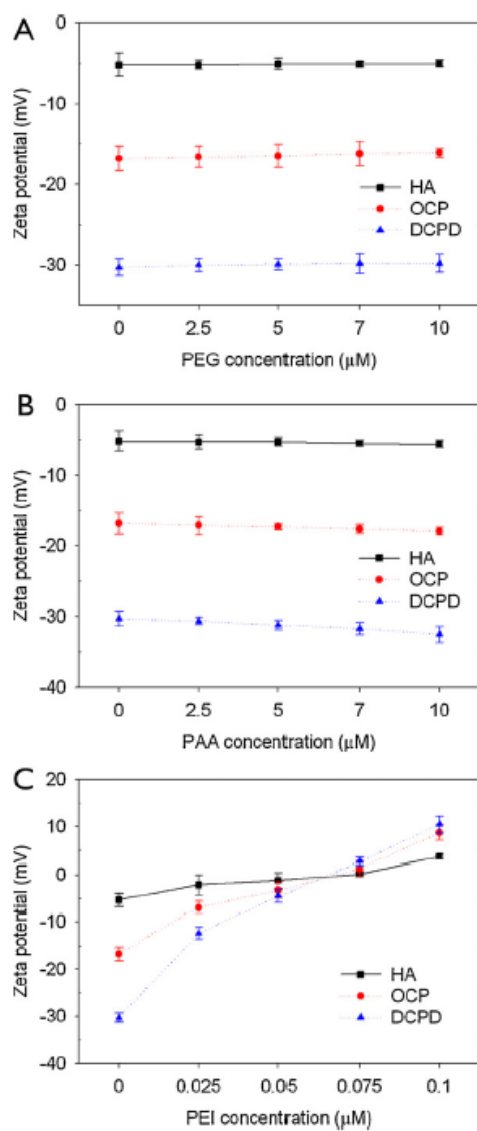


Figure 2-22. Changes in zeta potential of HA, OCP, and DCPD as the concentrations of PEG (A), PAA (B), and PEI (C) increased.

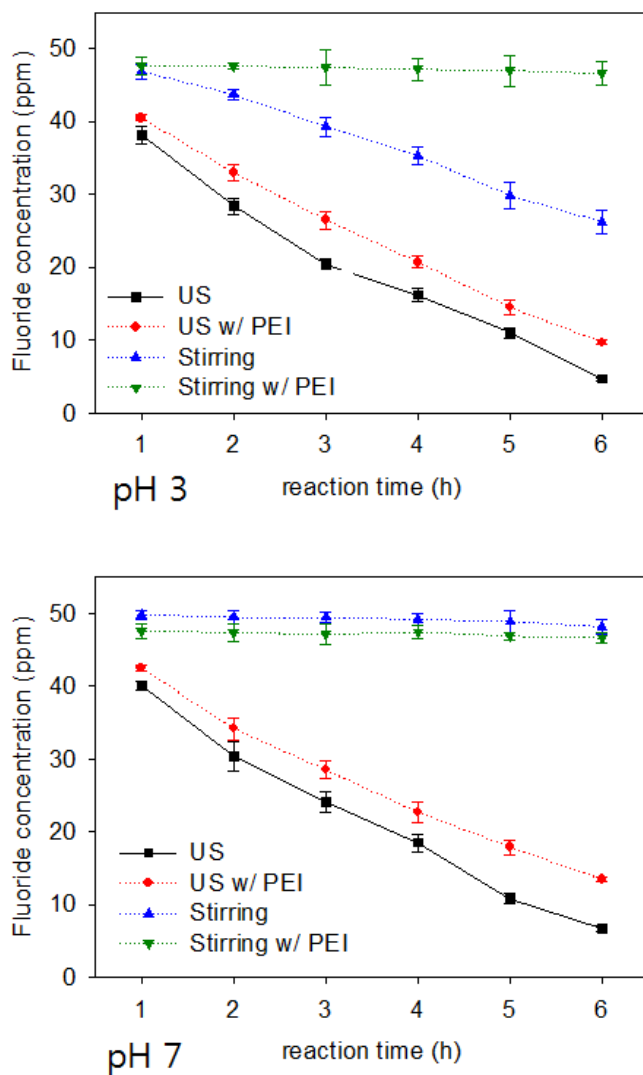


Figure 2-23. Effects of ultrasound (US) on the HA-fluoride reaction. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction were shown.

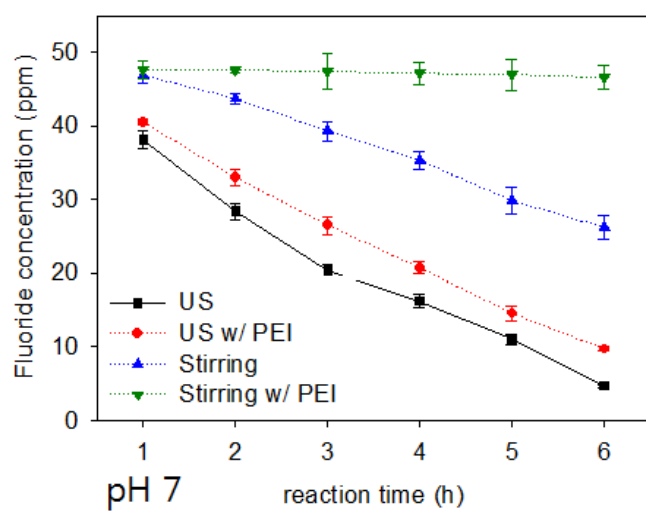
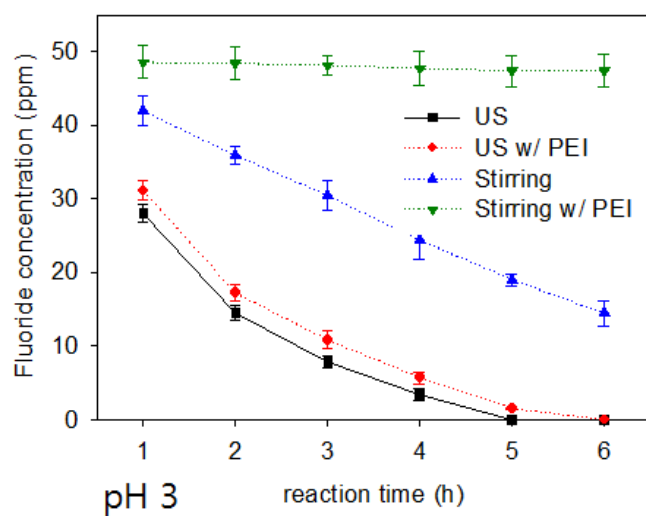


Figure 2-24. Effects of ultrasound (US) on the OCP-fluoride reaction. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction were shown.

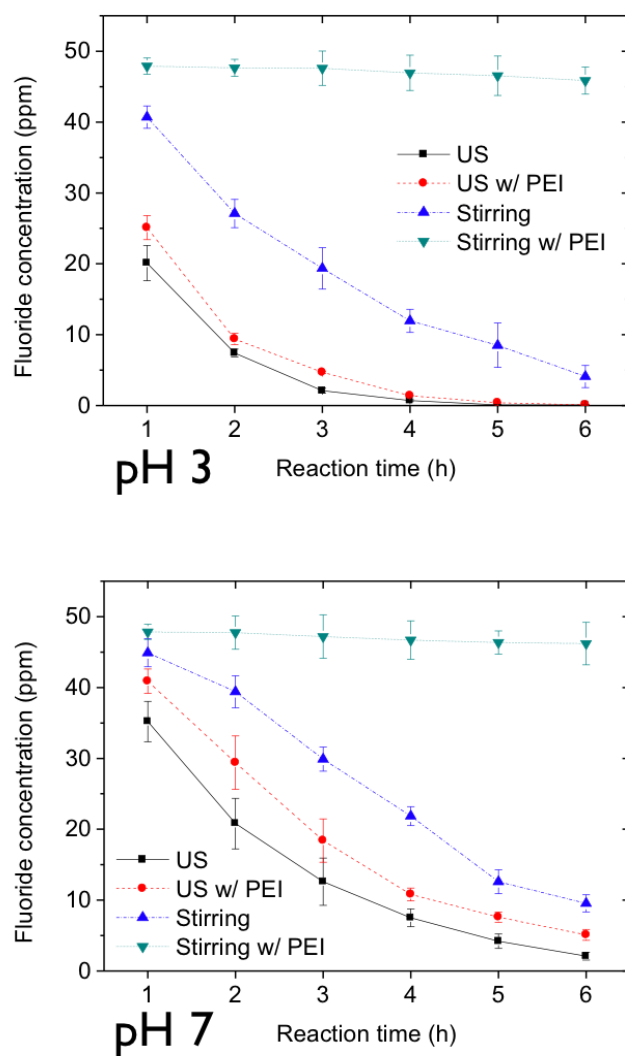


Figure 2-25. Effects of ultrasound (US) on the DCPD-fluoride reaction. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction were shown.

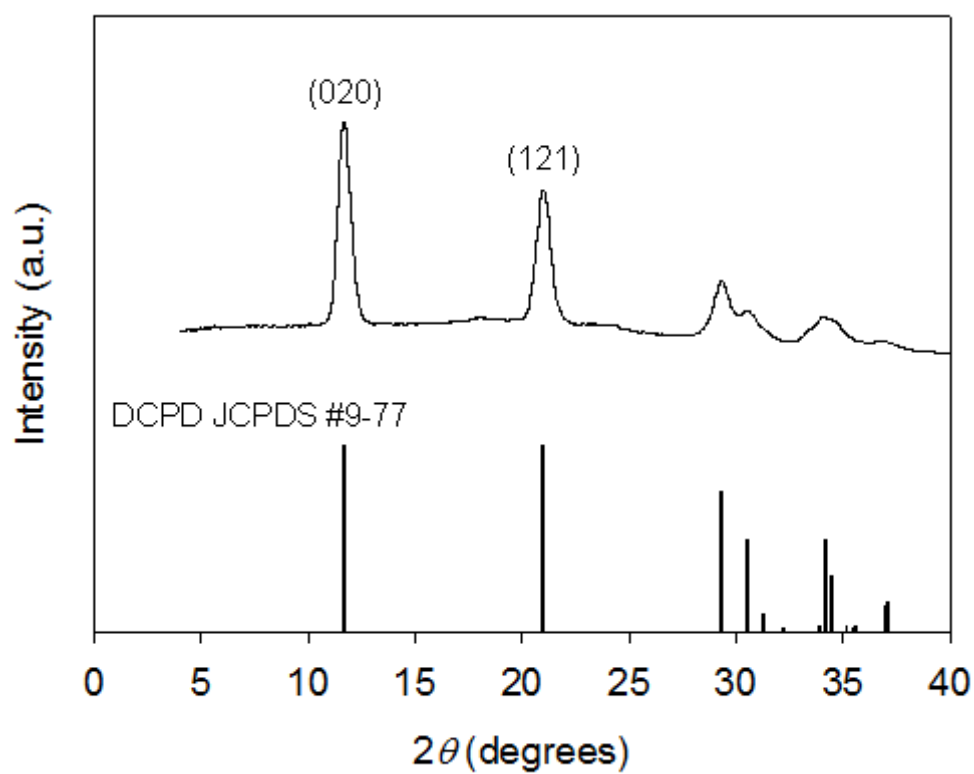


Figure 2-26. XRD pattern of DCPD single crystal.

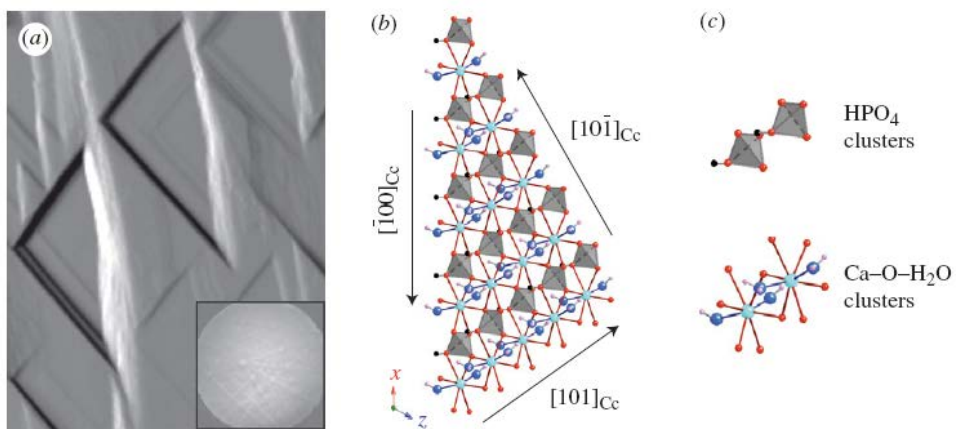


Figure 2-27. AFM image of pit on the DCPD surface and crystallographic model of a DCPD (0 1 0) face growth.

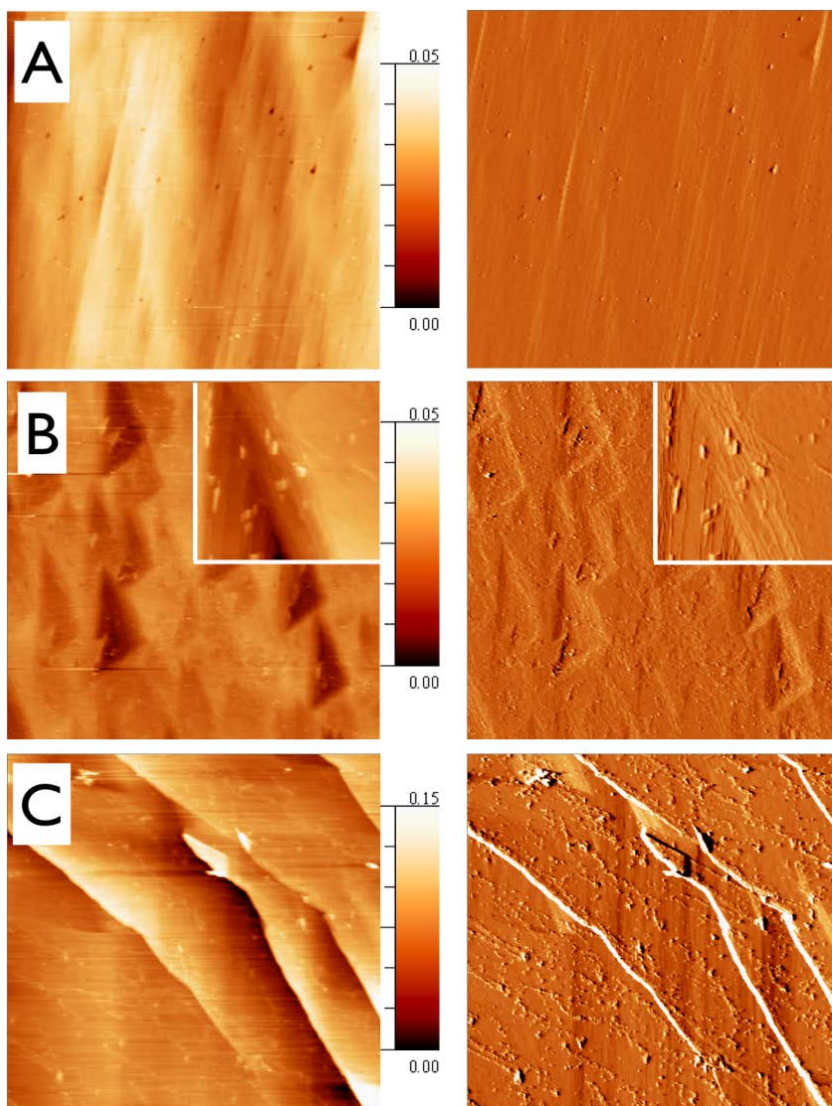


Figure 2-28. AFM images of the (0 1 0) faces of DCPD single crystals: as prepared (A), after 1-h (B) and 6-h (C) reaction with fluoride. Height image (left) is shown along with its Z scale in μm , and deflection image is on the right side. All image size is $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$, except that the size of the insets in (B) is $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$.

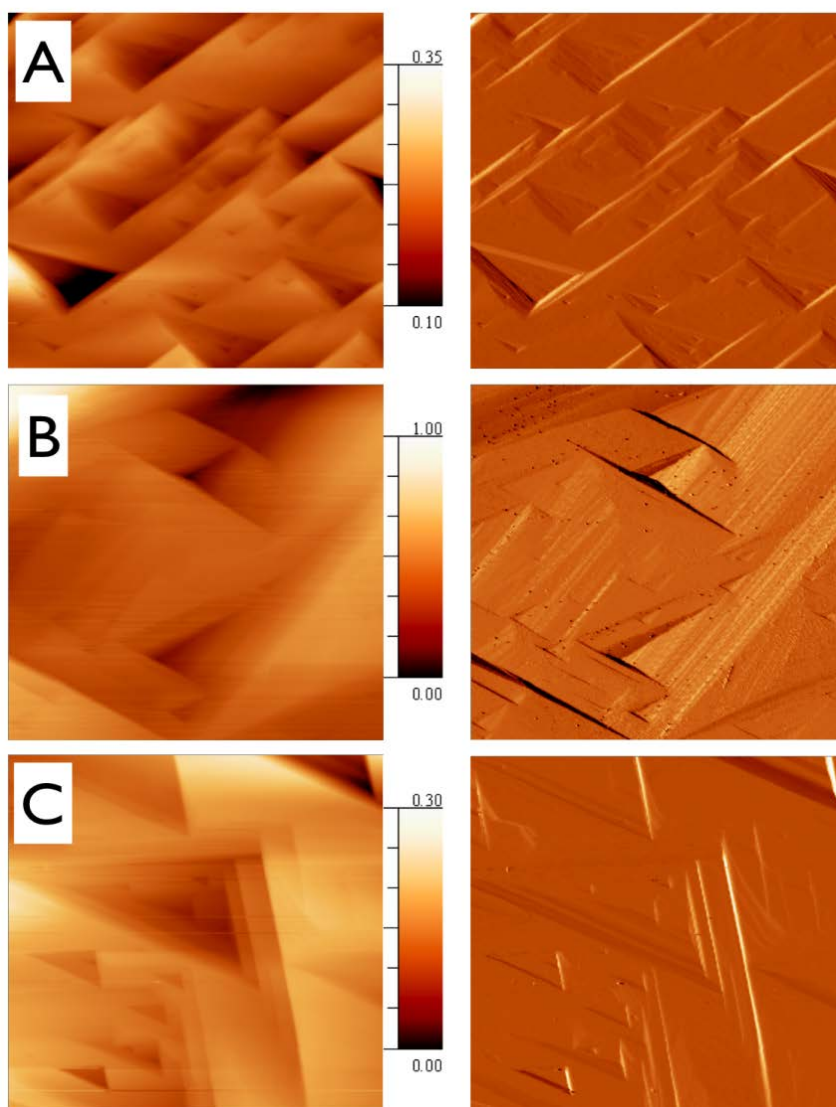


Figure 2-29. AFM images of the (0 1 0) faces of DCPD single crystals: after 1 h (A), 6 h (B), and 12 h (C) reaction with fluoride in the presence of PEI. Height image (left) is shown along with its Z scale in μm , and deflection image is on the right side.

All image size is $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$.

III. 고분자 첨가제의 입체구조 변화가 브루사이트의 칼슘 이온 분출에 미치는 영향 분석

1. 서론

1.1. 연구의 배경

칼슘 이온은 다양한 생체미네랄의 주요 성분으로, 예를 들면 연체 동물의 껍데기나 성게와 해삼의 침상체는 주로 탄산칼슘을 주요 무기물 구성체로 포함하고 있다 [1,2]. 인체의 뼈와 치아의 에나멜 층에 존재하는 apatite는 인산칼슘계 생체미네랄이며 [3], 또한 계의 껍질도 탄산칼슘과 인산칼슘 모두를 포함하고 있다 [4]. 사람의 신체 내부에서도 칼슘을 포함하는 많은 생체미네랄이 존재하고 이런 이유로 칼슘의 섭취, 이동, 저장 등에 관한 많은 연구가 진행되고 있다 [5-7]. 신체 내에서 칼슘 이온의 전달체로 젤이나 고분자 등을 이용하는 연구가 많이 진행되고 있다 [8-15]. 열에 의해 칼슘이 분출되는 연구 [10], 빛에 의해 칼슘이 분출되는 연구[11], 특정 첨가물에 반응을 해서 칼슘이 분출되는 연구 [13-15], 특정 pH에서 칼슘이 분출되는 연구 [16] 등 많은 연구들이 진행되고 있다. 일

반적으로 칼슘을 포함하는 미네랄들은 대부분 낮은 pH에서 잘 녹는 경향이 있으며 [16-19] 그로 인해 인체 내에서 칼슘 이온의 분출은 낮은 pH에서 주로 일어난다. 칼슘의 전달체로 특정 pH를 이용하는 연구 또한 많이 진행되어 왔지만 대부분 낮은 pH에서 칼슘 이온을 분출하는 연구만이 진행이 되었다 [20].

1.2 실험의 개요

본 연구에서는 첨가한 PEI의 구조에 따라 브루사이트 (brushite 또는 DCPD)의 칼슘 이온 분출에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하였다. 앞서 II장에서 본 바와 같이 인산칼슘계 미네랄 중에 가장 용해도가 좋았던 DCPD)를 이용하여 칼슘 이온 분출에 대한 연구를 진행하였다. PEI는 크게 linear PEI와 branched PEI로 구분되는데, 두 가지는 합성의 방법의 차이에서 기인한다 [21]. linear PEI와 branched PEI는 그 가교된 정도에 따라 고분자 내부에서 가지는 1차 amine과 2차 amine의 비율이 다르게 된다. 1차 amine은 pH 9.5 이하에서 양전하를 띄고 2차 amine은 pH 4.5 이하에서 양전하를 띄게 되므로 pH를 변화시킴에 따라 고분자의 전하량을 조절할 수 있다 [21,22]. pH에 따라 변화된 PEI의 구조가 DCPD 표면에서의 흡착 거동이 어떻게 달라지는가에 대한 연구를 주로 진행하였고 이를 바탕으로

로 중성 pH에서 칼슘이 더 잘 분출되는 조건을 찾는 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1 브루사이트 결정의 제조

DCPD는 II장에서와 동일한 방법으로 gel 내부에 결정을 형성하는 이온 확산법을 이용하여 제조하였다 [23].

2.2 칼슘 이온 분출 측정

제조된 DCPD와 불소 이온과의 상호작용을 알아보기 위해 DCPD 90.6 mg을 100 ppm 불소 이온 용액 (5.26 mM NaF) 20 mL 속에 넣고 상온에서 stir bar를 이용하여 120 rpm의 속도로 교반 시키면서 시간에 따른 불소 이온의 양을 불소 이온 전극을 이용하여 매 시간 측정하였다. 각각의 조건에 따라 5번씩 실험을 하여 평균값과 표준 편차를 측정하였다. 넣어준 각각의 DCPD 양은 반응 후 결과물 (product)이 fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)임을 고려하여 Ca:F의 화학양론비(stoichiometry)를 5:1로 계산한 값이므로 줄어든 불소 이온의 농도를 통해 칼슘 이온의 분출 속도를 계산하였다. 반응 24시간 후 남은 결과물은 거름종이를 이용하여 걸러준 뒤, 60°C 오

본에서 건조하여 분석하였다.

2.3 폴리에틸렌이민의 구조 및 특성 분석

다른 구조를 가지는 PEI들이 불소와 DCPD의 반응에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해서 3가지 종류의 PEI를 Sigma Aldrich 사에서 구매하여 사용하였다. 한 종류의 linear PEI (LP: M_w 1,300, M_n 1,200)와 두 종류의 branched PEI (BP2: M_w 2,000, M_n 1,800; BP25: M_w 25,000, M_n 10,000)를 사용하였으며, PEI의 농도는 0.010–10 μ M의 범위에서 실험을 진행하였다. 세 가지 종류의 PEI들의 구조를 역적정 (back-titration) 방법을 이용해서 분석하였다. 페놀프탈레인 지시약 (Fluka, 1 wt% in EtOH/water = 1:1) 0.1 mL를 각각의 PEI 수용액 100 mL에 넣고 0.10 N HCl (대정 화학, Korea)을 한 방울씩 떨어뜨리면서 붉은 색의 용액이 무색이 될 때까지 넣어준 염산의 양을 통해서 각 PEI 들의 primary amine의 비율을 구하였다 [24]. 초기 PEI 들의 농도는 LP와 BP2는 10 μ M, BP25는 0.1 μ M이고, PEI 만을 넣어주었을 때의 초기 pH는 대략 10이었다.

2.4 제조된 결정의 특성 분석

불소 이온과의 반응 전후의 DCPD의 결정상 변화를 wide-angle X-ray diffraction로 확인하였고 DCPD의 형태 변화는 scanning electron microscopy을 이용하여 확인하였다. 실험에 사용된 DCPD의 단위 질량 당 표면적 측정을 위해 메틸렌 블루를 이용한 분자 흡착법을 이용하였다 [25-27]. Zetasizer 2000를 이용하여 각 PEI가 흡착될 때의 DCPD 표면의 제타 전위를 측정하였다. 분석 기기와 분석 방법의 자세한 정보는 II장에서 설명한 바와 동일하다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제조된 브루사이트 결정 분석

XRD 패턴 분석을 통해 DCPD가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. 그림 3-1에서 제조한 DCPD의 peak과 JCPDS reference, No. 9-77와 비교하였을 때, 11.7, 20.9, 29.2°에서 나오는 (0 2 0), (1 2 1), (1 1 2) 면들의 peak이 일치함을 볼 수 있다 [28]. SEM으로 확인한 DCPD의 판상 구조들이 모여 이룬 구형체 구조 (그림 1 inset) 역시 이전의 연구에서 보이는 DCPD의 구조와 일치한다 [23]. MB 흡착법을 통해 측정한 DCPD의 단위 질량당 표면적은 0.63 m²/g이다.

3.2 폴리에틸렌이민의 구조 분석

실험에 사용된 세 가지의 PEI들이 가진 amine 기의 가교된 정도를 분석하였다. 그림 3-2는 branched PEI의 간략한 구조를 보여준다. 가교된 점에 있는 amine은 3차 amine이므로 한 고분자 사슬 내에서 1차 amine과 3차 amine의 숫자는 같게 되고 나머지 amine은 2차 amine으로 계산된다 [29]. 각 PEI 들이 가진 amine의 분포는 Table 3-1에 요약하였다. 적정법을 통해 계산된 1차 amine의 비율은 LP, BP2, BP25 각각 10, 21, 26%였다.

3.3 칼슘 이온 분출 속도 변화 관찰

불소와 DCPD의 반응이 진행되는 동안 녹아 나온 칼슘 이온의 비율을 시간에 따라 그림 3-3 (a)에 나타내었다. 아무런 고분자 첨가제를 넣지 않았을 경우 낮은 pH에서 DCPD의 용해도가 높기 때문에 더 빠르게 칼슘 이온이 녹아 나옴을 볼 수 있다. 반응 24 시간이 지난 후 대략 pH 3에서 97%, pH 7에서 대략 94%의 칼슘이 녹아 나온 것으로 볼 때 열역학적으로 안정한 FHA로의 변환이 거의 진행되었음을 볼 수 있다. 1 μ M LP, 1 μ M BP2, 0.1 μ M BP25를 첨가하였을 때 녹아 나온 칼슘 이온의 비율을

그림 3-3 (b)에 나타내었다. 앞서 2장에서 본 바와 같이 PEI의 첨가는 DCPD 결정으로부터 칼슘 이온이 녹아 나오는 것을 느리게 하는 효과가 있는 것을 확인하였다. Table 3-2에 다양한 농도 PEI들이 첨가되었을 때, 반응 24 시간 후에 녹아 나온 칼슘의 비율을 나타내었다. LP와 BP2의 경우 적은 양을 넣어주었을 때 (0.1 μM) 반응의 진행을 거의 막지 못했고, 충분한 양을 넣어주었을 때는 (10 μM) 칼슘이 녹아 나오는 것을 대부분 막는 것을 볼 수 있었다. 흥미로운 점은 1 μM 의 LP와 BP2를 첨가했을 경우, pH 3에서보다 pH 7에서 칼슘의 녹아 나오는 속도가 느림을 볼 수 있는데, 이는 일반적으로 낮은 pH에서 칼슘이 녹는 속도가 빠른 것과 반대의 결과를 보이는 것이다. BP25를 첨가하였을 경우는 0.01 μM 의 작은 농도에서도 칼슘이 녹아 나오는 것을 대부분 막는 것을 볼 수 있었다.

앞서 II장에서 본 바와 같이 DCPD의 FHA로의 변환은 칼슘 이온이 녹아 나오는 속도를 반응의 속도 결정 단계로 볼 수 있으므로, Noyes-Whitney을 통해 반응 속도 상수를 구하였다 [30].

$$dM/dt = k_d A (C_s - C_b) = (D/h) A (C_s - C_b)$$

dM/dt 은 반응 속도 (mol/s), k_d 는 반응속도 상수 (m/s), A 는 결정의 표면적 (m^2), C_s 는 결정의 표면 근처의 포화 농도, C_b 는 bulk concentration (mol/m^3),

D 는 확산 계수 (m^2/s), h 는 diffusion boundary layer의 두께 (m)이다 [30,31]. 반응 초기의 0~2 시간 동안의 불소 이온 농도를 바탕으로 반응 속도가 계산되었고, DCPD의 용해도 값으로부터 각각 pH 7에서 $C_s = 1.1 \times 10^{-3}$, pH 3에서 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 값을 얻었고 [32], FHA의 용해도 곱 상수와 초기 불소 이온 농도와의 평형 상태 방정식을 이용하여 $C_b = 5-7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 값을 얻었다 [33,34]. MB 흡착법을 이용해 측정된 DCPD의 표면적 A 는 $0.63 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. Table 3-3에 각각의 PEI들을 첨가하였을 때의 반응 속도를 정리하여 나타내었다.

3.4 고체상의 변화 관찰

그림 3-4와 3-5에서 반응 전과 후의 고체상의 형태 변화를 SEM image를 통해 나타내었다. 고분자 첨가제가 없이 반응 했을 때 DCPD가 막대 형태의 FHA로 이루어진 구형체를 이룸을 볼 수 있었고, $0.1 \text{ }\mu\text{M}$ BP25를 첨가하였을 경우 DCPD의 원래 형태 그대로를 보임을 볼 수 있었다. $1 \text{ }\mu\text{M}$ LP와 BP2를 첨가하였을 경우, pH 7에서는 둘 다 DCPD의 원래 형태를 유지함을 볼 수 있었지만, pH 3에서는 DCPD의 판상 구조 사이사이에 막대 형태의 FHA가 자라고 있음을 확인할 수 있었다.

그림 3-6에서는 반응 전과 후의 결정상의 변화를 XRD 패턴으로

보여주고 있다. 1 μ M LP와 BP2를 첨가하였을 경우, pH 3에서는 둘 다 DCPD의 (0 2 0), (1 2 1) 면의 peak을 보여주고 있지만, pH 7에서는 DCPD의 (0 2 0), (1 2 1) 면의 peak과 FHA의 (0 0 2) 면과 (2 1 1) 면의 peak 모두를 나타내는 것을 볼 수 있다 [28]. SEM으로 본 고체상의 형태와 XRD 패턴을 통해서 본 주요 결정면의 존재들은 칼슘 이온 농도 관찰에서 확인했던 낮은 pH에서 더 칼슘이 잘 녹아 나오는 현상과 일치하는 결과이다.

3.5 폴리에틸렌이민의 pH에 따른 입체구조의 변화

PEI는 대표적인 고분자 전해질 (polyelectrolyte)로 알려져 있으며 1차 amine과 2차 amine이 양전하를 띄는 pH가 다르기 때문에 PEI의 가교 정도에 따라 pH에 따른 전하를 띄는 비율 (charge ratio)이 달라지게 된다. 고분자 전해질에서는 Flory 이론을 변형 시킨 식으로 말단간 거리 (R_e , end-to-end distance)를 구할 수 있다. Theta 용액에서의 R_e 는 다음과 같다 [35].

$$R_e = b N (u f^2)^{1/3}$$

$u (=l_B/b)$ 는 Bjerrum length (l_B)와 단량체 (monomer)의 길이 b 의 비율, N 은 고분자의 주사슬 (main chain)을 이루는 단량체의 숫자, f 는

전체 고분자 중에 전하를 띠는 단량체의 비율을 나타낸다 [35].

PEI는 대표적인 수용성 고분자로 알려있으므로 good solvent 상황에서는 위 식은 다음과 같이 변형된다 [36].

$$R_e = b N (u f^2)^{2/7}$$

또한 Bjerrum length는 다음과 같이 정의된다. [37]

$$l_B = e^2 / \epsilon k T$$

e 는 전하량, ϵ 은 유전상수, k 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도를 나타내며, 298 K에서 물의 유전 상수는 78.3이므로 상온에서 Bjerrum length는 대략 0.7 nm로 알려져 있다 [37]. 또한 그림 3-7에서 보듯이 타원형의 고분자 전해질 체인의 횡방향의 너비 (S_t , traverse width)는 일반적인 Gaussian chain의 길이로 가정할 수 있다 [38].

$$S_t = b N^{1/2} \text{ in theta solvent}$$

$$S_t = b N^{3/5} \text{ in good solvent [Flory-Krigbaum 이론]}$$

Table 3-4에 LP와 BP2의 pH에 따른 단량체의 전하 비율의 변화와 그에 따른 R_e 와 S_z 의 변화를 나타내었다. LP와 BP2의 주사슬을 이루는 단량체의 숫자는 평균적으로 26 개와 34 개로 계산되었다. 이는 수 평균 분자량에서 단량체 분자량을 나누어 주고 가교된 amine의 숫자 (LP는 평균 2개, BP2는 평균 8개)를 제외한 값이다. BP25의 경우 가교된 정도가 심한 것으로 알려져 있기 때문에, 가교된 amine의 숫자를 파악하기 어려우므로 계산에서 제외하였다. 상온에서의 Bjerrum length는 대략 0.7 nm, 단량체의 길이 b 는 0.37 nm (C-C 결합의 길이 (0.153 nm) + 2 X C-N 결합의 길이 (0.143 nm))이므로 u 값은 대략 2.0으로 계산되었다 [39,40]. 1차 amine의 경우 pH 9.5 이하에서 양전하를 띄고 2차 amine의 경우 pH 4.5 이하에서 양전하를 띄는 것으로 보고 되어 있다 [41]. 이를 바탕으로 pH 3에서는 1차 amine과 2차 amine 모두 양전하를 띄는 것으로, pH 7에서는 1차 amine만이 양전하를 띄는 것으로 가정하고 pH 3과 7에서의 f 값을 구하였다. 그림 3-7에서 보듯이 고분자 사슬 내에서 f 값이 큰 경우 서로 간에 척력을 가지게 되어 고분자는 팽창된 conformation을 가지게 된다. LP의 경우 주로 2차 amine으로 이루어져 있기 때문에 pH 3에서 급격히 많은 전하를 띄게 되고 그로 인해 R_e 값이 pH 7에서보다 대략 4배 증가하는 것을 볼 수 있었다.

3.6 폴리에틸렌이민의 표면 흡착 거동 분석

제타 전위 측정을 통해 PEI 분자들이 DCPD 표면에 흡착되는 거동을 관찰하였다. 양전하를 띄는 PEI가 결정 표면에 흡착될 경우, 제타 전위의 값이 증가하는 것으로 보고되어 있다 [42,43]. 그림 3-8은 각 PEI들의 농도를 10 μM 까지 증가시키면서 관찰한 제타 전위의 변화를 나타낸 그래프이다. pH 7에서 원래의 DCPD의 제타 전위 값이 강한 음의 값을 띄기 때문에 PEI는 정전기적 인력을 통해서 흡착된다. 일정량 이상의 농도를 넣어주어도 더 이상 제타 전위 값이 증가하지 않는 포화 농도는 LP > BP2 > BP25의 순서로 나타났다. 이는 pH 7에서 LP의 경우 전하를 적게 띄고 있기 때문에 최대 전위에 도달하기 위해서는 더 많은 양의 LP가 흡착이 되어야 함을 의미한다. pH 3에서는 원래의 DCPD의 제타 전위 값이 양의 값을 가짐에도 불구하고 PEI의 농도를 증가시켰을 때 계속해서 증가된 제타 전위 값을 보인다. 이는 PEI가 같은 전하를 가짐에도 불구하고 흡착이 가능한 것을 의미하는데, 보고된 바에 따르면 정전기적 인력뿐만 아니라 van der Waals 인력과 수소 결합과 같은 힘으로 인한 흡착이 가능한 것으로 알려져 있다 [43]. pH 3에서의 포화 농도는 LP 와 BP2가 거의 비슷해졌는데 이는 2차 amine이 전하를 띠는 경우, 두 PEI의 전하를 띄는 비율이 비슷해지기 때문으로 볼 수 있다 [44,45].

pH 변화에 따른 PEI의 흡착 거동과 conformation의 변화를 종합해 볼 때, LP와 BP2가 pH 7에서 보인 칼슘 이온 분출 역전 현상은 pH의 변화가 흡착된 고분자 층의 두께를 변화시킨 영향으로 설명할 수 있다. 반응 속도 상수 $k_d = D/h$ 이므로 낮은 pH에서 많은 DCPD 표면에서는 칼슘의 이온이 녹아 나오지만 두텁게 형성된 PEI의 층으로 인해 불소 이온과 만나지 못하고 표면 근처에서 포화 농도를 계속 유지하면서 더 이상 녹아 나오지 못하는 것으로 판단된다. 그림 3-9는 DCPD 표면에서 흡착된 PEI의 pH에 따른 변화에 대한 모식도를 나타내었다.

4. 결론

DCPD 미네랄로부터 칼슘 이온을 방출시키는 연구를 진행하였다. 칼슘 이온은 낮은 pH에서 높은 용해도로 인해 더 잘 방출되지만, PEI의 표면 흡착을 통해 중성의 pH에서 더 많은 칼슘이 방출이 되는 조건을 찾을 수 있었다. 위의 현상은 pH에 따른 PEI의 conformation의 변화로 인한 DCPD 표면에서의 흡착 거동의 변화로 인한 것으로 판단된다. 이러한 발견은 목표로 삼는 환경에 선택적으로 칼슘 이온을 전달하는 데에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 예상된다.

5. 참고 문헌

- [1] A. Berman, J. Hanson, L. Leiserowitz, T.F. Koetzle, S. Weiner, L. Addadi, Biological control of crystal texture: a widespread strategy for adapting crystal properties to function, *Science* 259 (1993) 776–779.
- [2] S. Weiner, L. Addadi, Design strategies in mineralized biological materials, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 689–702.
- [3] C.A. Orme, J.L. Giocondi, Model systems for formation and dissolution of calcium phosphate minerals, in: P. Behrens, E. Bäuerlein (Eds.), *Handbook of Biomineralization: Biomimetic and Bioinspired Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim, Germany (Chapter 8).
- [4] H.A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, 1989 (Chapters 9).
- [5] S. Mann, *Biomineralization: Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001 Chapters 5.
- [6] L. Stryer, *Biochemistry*, W.H. Freeman & Company, New York, 1988 (Chapters 19, 36, 37).
- [7] A.L. Lehninger, D.L. Nelson, M.M. Cox, *Principles of Biochemistry*, Worth Publishers, New York, 1993 (Chapter 22).
- [8] J.W. Clack, P.S. Brown, J.M. Feldmann, F.A. Witzmann, A23187 releases bound rather than free calcium from calcium-loaded liposomes, *Biochem.*

Biophys. Res. Commun. 204 (1994) 142–149.

- [9] P.B. Messersmith, S. Vallabhaneni, V. Nguyen, Preparation of calcium-loaded liposomes and their use in calcium phosphate formation, *Chem. Mater.* 10(1998) 109–116.
- [10] P.B. Messersmith, S. Starke, Thermally triggered calcium phosphate formation from calcium-loaded liposomes, *Chem. Mater.* 10 (1998) 117–124.
- [11] A. Picker, H. Nuss, P. Guenoun, C. Chevallard, Polymer vesicles as microreactors for bioinspired calcium carbonate precipitation, *Langmuir* 27 (2011) 3213–3218.
- [12] M.H.P. Wussling, K. Krannich, V. Drygalla, H. Podhaisky, Calcium waves in agarose gel with cell organelles: implications of the velocity curvature relationship, *Biophys. J.* 80 (2001) 2658–2666.
- [13] T.-Y. Ning, X.-H. Xu, L.-F. Zhu, X.-P. Zhu, C.H. Chu, L.-K. Liu, Q.-L. Li, Biomimetic mineralization of dentin induced by agarose gel loaded with calcium phosphate, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* 100B (2012) 138–144.
- [14] R. Holland, V. de Souza, Ability of a new calcium hydroxide root canal filling material to induce hard tissue formation, *J. Endod.* 11 (1985) 535–543.
- [15] M. Mizuno, Y. Banzai, Calcium ion release from calcium hydroxide stimulated fibronectin gene expression in dental pulp cells and the differentiation of dental pulp cells to mineralized tissue forming cells by

fibronectin, *Int. Endod. J.* 41(2008) 933–938.

- [16] D.G. Dalgleish, A.J.R. Law, pH-Induced dissociation of bovine casein micelles. II. Mineral solubilization and its relation to casein release, *J. Dairy Res.* 56 (1989) 727–735.
- [17] T. Matsumoto, M. Okazaki, M. Inoue, S. Yamaguchi, T. Kusunose, T. Toyonaga, Y. Hamada, J. Takahashi, Hydroxyapatite particles as a controlled release carrier of protein, *Biomaterials* 25 (2004) 3807–3812.
- [18] L. Jongpaiboonkit, T. Franklin-Ford, W.L. Murphy, Mineral-coated polymer microspheres for controlled protein binding and release, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1960–1963.
- [19] Y.-H. Liang, C.-H. Liu, S.-H. Liao, Y.-Y. Lin, H.-W. Tang, S.-Y. Liu, I.-R. Lai, K.C.-W. Wu, Cosynthesis of cargo-loaded hydroxyapatite/alginate core-shell nanoparticles (HAP@Alg) as pH-responsive nanovehicles by a pre-gel method, *ACS Appl. Mater. Interf.* 4 (2012) 6720–6727.
- [20] K. Park, I.C. Kwon, K. Park, Oral protein delivery: current status and future prospect, *React. Funct. Polym.* 71 (2011) 280–287.
- [21] L.A. Bastardo, V.M. Garamus, M. Bergström, P.M. Claesson, The structures of complexes between poly(ethyleneimine) and sodium dodecyl sulfate in D₂O: a scattering study, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 167–174.
- [22] P.C. Griffiths, A. Paul, I.A. Fallis, C. Wellappili, D.M. Murphy, R. Jenkins, S.J. Waters, R. Nilmini, R.K. Heenan, S.M. King, Derivatizing weak polyelectrolytes—Solution properties, self-aggregation, and association with anionic surfaces of hydrophobically modified poly(ethyleneimine), *J.*

Colloid Interf. Sci. 314 (2007) 460–469.

- [23] K. Furuichi, Y. Oaki, H. Imai, Preparation of nanotextured and nanoribrous hydroxyapatite through dicalcium phosphate with gelatin, *Chem. Mater.* 18(2006) 229–234.
- [24] J. Suh, H.-J. Paik, B.K. Hwang, Ionization of poly(ethylenimine) and poly(allylamine) at various pH's, *Bioorg. Chem.* 22 (1994) 318–327.
- [25] A. Chiappone, S. Mareello, C. Scavia, M. Setti, Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method, *Can. Geotech. J.* 41 (2004) 1168–1178.
- [26] J.W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001 (Chapter2).
- [27] N.W. Barker, H.G. Linge, Methylene blue dye adsorption on sulphide minerals—relevance to surface area measurement, *Hydrometallurgy* 6 (1981) 311–326.
- [28] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, Card No. 9-77 (DCPD), No. 15-876 (fluorapatite), Swarthmore, PA (2003).
- [29] C.R. Dick, G.E. Ham, Characterization of polyethylenimine, *J. Macromol. Sci. Chem.* 4 (1970) 1301–1314.
- [30] A.A. Noyes, W.R. Whitney, The rate of solution of solid substances in their own solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 11 (1897) 930–934.

- [31] A. Dokoumetzidis, P. Macheras, A century of dissolution research: from Noyes and Whitney to the biopharmaceutics classification system, *Int. J. Pharm.* 321(2006) 1–11.
- [32] L.C. Chow, Development of self-setting calcium phosphate cements, *J. Ceram.Soc. Jpn.* 99 (1991) 954–964.
- [33] H.G. McCann, Solubility of fluorapatite and its relationship to that of calcium fluoride, *Arch. Oral Biol.* 13 (1968) 987–1001.
- [34] M.S.-A. Johnsson, G.H. Nancollas, The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* 3 (1992) 61–82.
- [35] A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, Flory theory of polyampholyte chain, *J. Phys. II France* 5 (1995) 677–695.
- [36] T.M. Madkour, a combined statistical mechanics and molecular dynamics approach for the evaluation of the miscibility of polymers in good, poor and non-solvents, *Chem. Phys.* 274 (2001) 187–198.
- [37] N. Bjerrum, *Kon. Danske Vidensk. Selskab* 7 (1926) No. 9.
- [38] A.V. Dobrynin, M. Rubinstein, Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 1049–1118.
- [39] C.G. Malmberg, A.A. Maryott, Dielectric constant of water from 0 to 100°C, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 56 (1956) 2641–2648.
- [40] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, Tables of bond lengths determined by X-Ray and neutron diffraction. Part1.

Bond lengths in organic compounds, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1987) S1–S9.

- [41] G.J.M. Koper, R.C. van Duijvenbode, D.D.P.W. Stam, U. Steuerle, M. Borkovec, Synthesis and protonation behavior of comb-like poly(ethyleneimine), *Macromolecules* 36 (2003) 2500–2507.
- [42] P.M. Claesson, O.E.H. Paulson, E. Blomberg, N.L. Burns, Surface properties of poly(ethylene imine)-coated mica surfaces salt and pH effects, *Colloids Surf. A* 123–124 (1997) 341–353.
- [43] S. Chibowski, J. Patkowski, E. Grzadka, Adsorption of polyethyleneimine and polymethacrylic acid onto synthesized hematite, *J. Colloid Interf. Sci.* 329 (2009) 1–10.
- [44] M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, Polydispersity effects and the interpretation of polymer adsorption isotherms, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 18 (1980) 559–573.
- [45] R. Janardhan, P.H. Gedam, P.S. Sampathkumaran, The Effect of polymer molecular weight in the adsorption process, *J. Colloid Interf. Sci.* 140 (1990) 391–400.

PEI	M _n	Primary amine (%)	Secondary amine (%)	Tertiary amine (%)
LP	1,200	10	80	10
BP2	1,800	21	58	21
BP25	10,000	26	48	26

Table 3-1 Structures of PEIs.

	No add	LP			BP2			BP25	
Polymer conc. (μM)	-	0.10	1.0	10	0.10	1.0	10	0.01	0.10
Ca released (%) at pH 7	93.8 ± 1.1	90.1 ± 2.3	23.0 ± 1.9	7.0 \pm 1.0	87.5 ± 3.1	9.9 \pm 1.1	3.0 \pm 0.3	6.9 \pm 1.2	2.0 \pm 0.2
Ca released (%) at pH 3	96.6 ± 0.7	89.2 ± 3.6	6.7 \pm 1.5	2.4 \pm 0.6	89.7 ± 3.8	6.9 \pm 0.8	2.6 \pm 0.4	5.8 \pm 1.4	1.6 \pm 0.3

Table 3-2 The amounts of calcium released from DCPD after 24-h.

	No add	LP			BP2			BP25	
Polymer conc. (μM)		0.10	1.0	10	0.10	1.0	10	0.01	0.10
k_d at pH 7 ($\times 10^{-7}$ m/s)	2.8	1.8	0.49	0.13	1.5	0.24	0.12	0.12	0.11
k_d at pH 3 ($\times 10^{-9}$ m/s)	32	7.7	0.87	0.64	4.5	0.80	0.64	0.63	0.60

Table 3-3 The rate constant k_d of the calcium release from DCPD.

PEI		f	R_e (nm)	S_t (nm)
LP	pH 3	0.90	11	2.6
	pH 7	0.10	3.1	2.6
BP2	pH 3	0.84	13	3.0
	pH 7	0.21	6.3	3.0

Table 3-4 The pH responsive conformational change of LP and BP2.

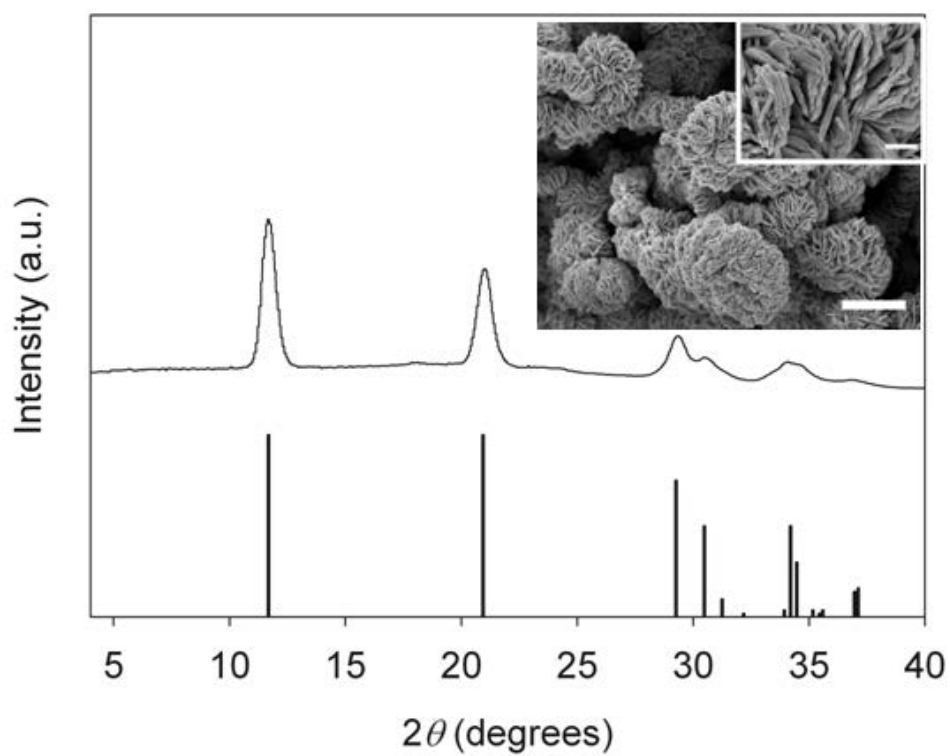


Figure 3-1. XRD pattern of the synthesized DCPD crystals matched the reference peaks of JCPDS 9-77. Also shown are the SEM images of the crystals. Scale bar in the main image is equal to 20 μm , and that in the inset is 2 μm .

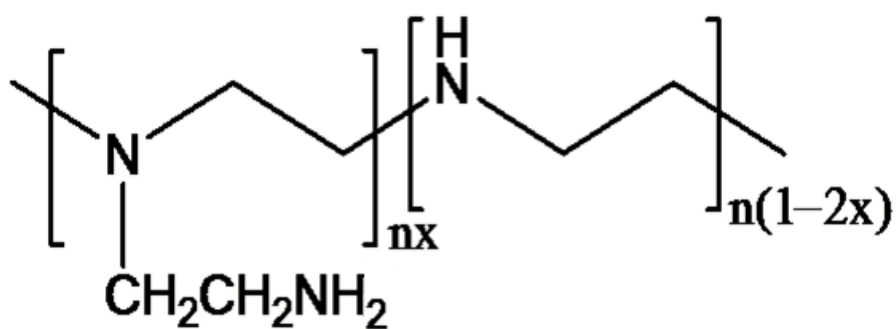


Figure 3-2. The schematic structure of PEI.

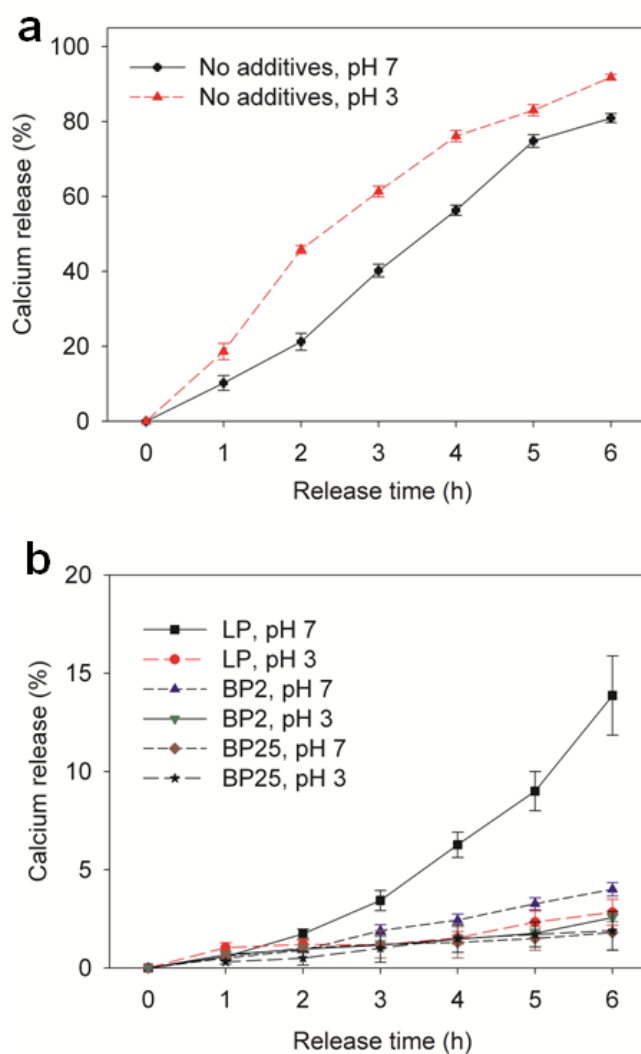


Figure 3-3. The profiles of calcium release up to 6-h without additives (a) and with PEIs (b).

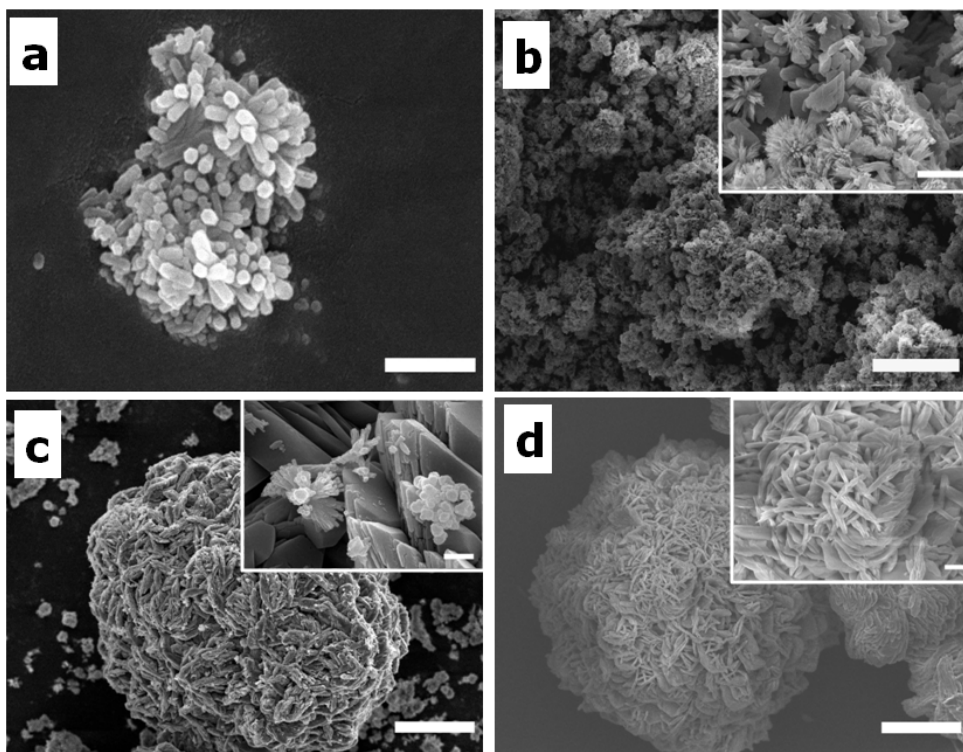


Figure 3-4. SEM images of the solid phases after 24-h in contact with the aqueous solutions containing (a) no additive at pH 3, (b) LP (1.0 μM) at pH 7, (c) BP2 (1.0 μM) at pH 7, and (d) LP (1.0 μM) at pH 3. The scale bars in the main images are 2 μm for (a) and 20 μm for (b), (c), and (d). Those in the insets are 2 μm .

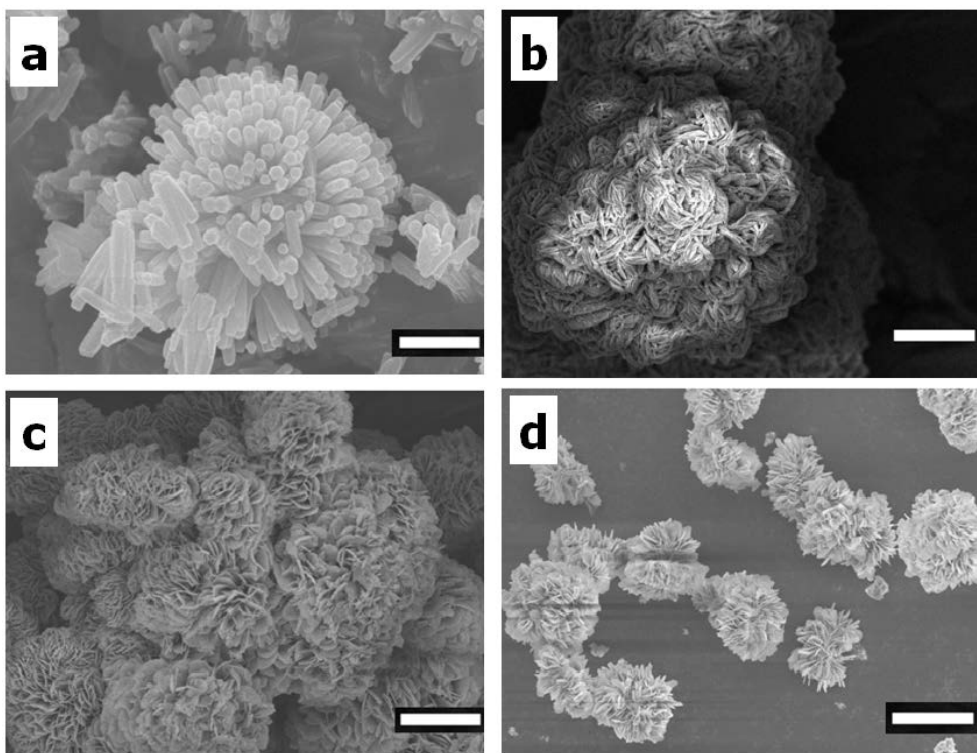


Figure 3-5. SEM images of the solid phases after 24-h in contact with the aqueous solutions containing (a) no additive at pH 7, (b) BP2 (1.0 μM) at pH 3, (c) BP25 (0.10 μM) at pH 3, and (d) BP25 (0.10 μM) at pH 7. The scale bars are 2 μm for (a) and 20 μm for (b), (c), and (d).

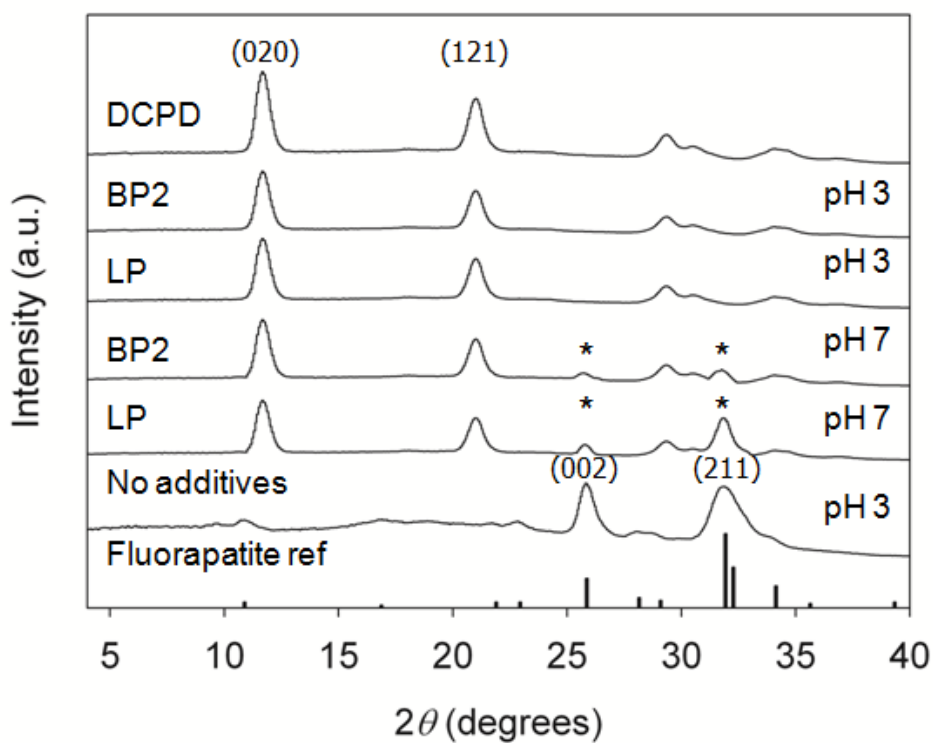


Figure 3-6. XRD patterns of the solid phases after 24-h in contact with the aqueous solutions in the presence and absence of PEIs. Also shown are the XRD pattern of the initial DCPD crystals and the reference peaks of fluorapatite, JCPDS 15-876.

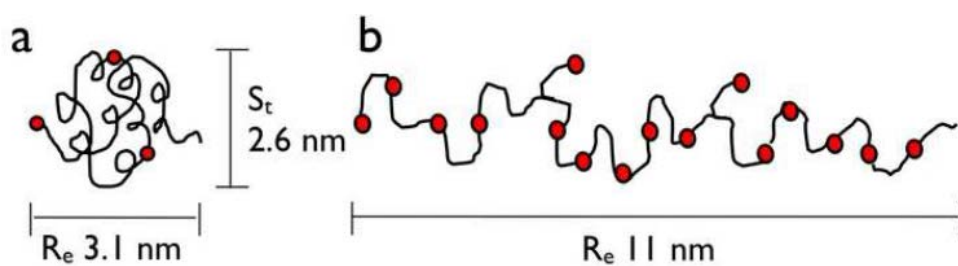


Figure 3-7. Schematic diagrams of the pH-responsive conformational change of LP with the red circles representing the charged units: pH 7 (a) and 3 (b).

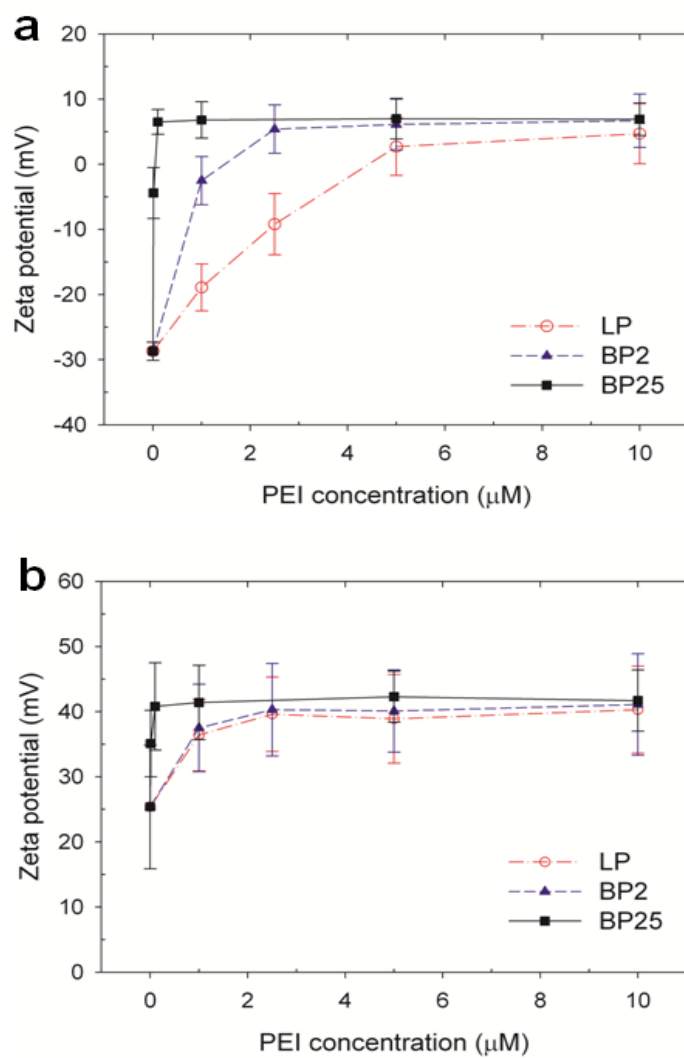


Figure 3-8. Changes in zeta potential of DCPD as the concentrations of PEIs increased at pH 7 (a) and 3 (b).

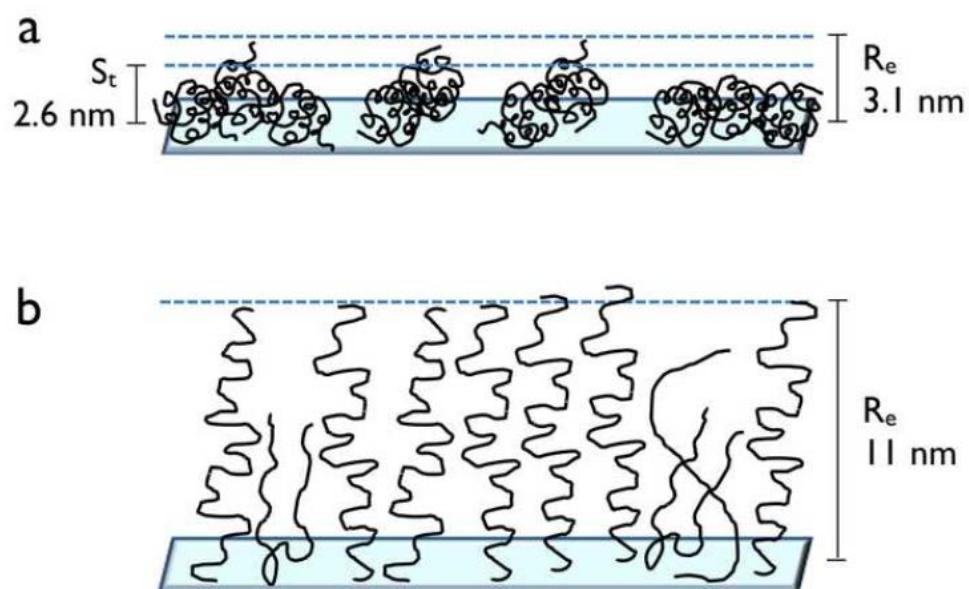


Figure 3-9. Schematic representations of LP molecules adsorbed on DCPD surfaces at pH 7 (a) and 3 (b).

IV. 켈사이트를 이용한 불소 이온 흡수 및 플로라이트로의 변환에 고분자 첨가제가 미치는 영향 분석

1 서론

1.1 연구의 배경

지하수 속에 존재하는 불소 이온은 인체 조직 속의 apatite의 불소 중 (fluorosis)을 야기할 수 있는 대표적인 오염 물질로 알려져 있다 [1-3]. 특히 중국, 인도, 북아프리카 등의 불소가 풍부한 광물이 많은 지역에서 큰 문제가 되고 있고 [4], 산업화에 따라 유리, 반도체, 알루미늄 등의 제조 공정에서 나오는 폐수에는 많은 불소 이온이 함유 되어있다. [5-7]. 불소 이온을 제거하는 방법에는 침전 (precipitation), 흡착 (adsorption), 전기영동 (electrodialysis) 등의 방법이 이용되고 있으며 [5,8,9] 침전을 이용한 방법이 가장 널리 이용되고 있다. 염화칼슘 (calcium chloride), 수산화칼슘 (calcium hydroxide), 탄산칼슘 (calcium carbonate) 등을 이용한 침전법은 고농도의 불소를 함유한 폐수의 초기 처리에 많이 이용된다. [5,10-14]. 칼슘 이온이 첨가될 때, 불소 이온은 상대적으로 잘 녹지 않는 fluorite (CaF_2 , calcium fluoride)가 형성되고 형성된 fluorite를 응집시킴으로써 더 쉽게 분

리를 할 수 있다. [5,12,13]. 여러 칼슘 이온을 포함한 광물 중에 탄산 칼슘은 자연계에 가장 풍부하게 존재하는 석회석의 주성분이라는 장점을 가지고 있다. [11,14,15] 또한, 산성 조건에서 탄산 칼슘을 이용할 경우, 형석의 수용액 상에서의 평형 농도인 8 mg/L 이하까지 불소 농도를 내릴 수 있다고 보고되어 있다 [11,14-17].

1.2 실험의 개요

본 실험에서는 탄산칼슘의 여러 다형체 (polymorph) 중에서 가장 풍부하게 존재하는 calcite를 이용한 불소 이온의 흡수에 대한 연구를 진행하였다.. Calcite를 NaF 수용액 속에 넣고 반응 시켜 불소 이온과의 반응 정도를 살펴보았고, 여러 고분자들을 첨가하여 그 영향을 관찰하였다. 또한 표면에서 진행되는 반응을 AFM을 통해서 관찰하였으며 calcite의 표면 위에서 규칙적으로 정렬해서 자라난 fluorite와 calcite 간의 epitaxy 연관성에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

실험에 사용된 calcite (geological CaCO_3)는 한솔 교육사에서 구매하여 사용하였다. 불소 이온의 공급원으로는 Sigma-Aldrich 사에서 구매한 Sodium fluoride (NaF , ACS reagent, purity $\geq 99.0\%$)를 사용하였다. 고분자 첨가제 Poly(ethylene glycol) (PEG, M_w 8,000)과 poly(acrylic acid) (PAA, sodium salt, 35 wt% 수용액, M_w 15,000)과 poly(ethylenimine) (PEI, M_w 25,000)을 Aldrich 사에서 구매하여 사용하였다. 실험에 사용한 탈이온수는 (resistivity $> 18.2 \text{ MOhm}\cdot\text{cm}$) Millipore 사의 Direct Q3를 이용하여 얻었다.

2.2 캘사이트를 이용한 불소 이온 흡수

50 ppm 불소 이온 용액 (2.63 mM NaF) 20 mL에 잘게 갈은 calcite 131.5 mg를 넣고 상온에서 stir bar를 이용하여 120 rpm의 속도로 교반 시키면서 시간에 따른 불소 이온의 양을 불소 이온 전극을 이용하여 매 시간 측정하였다. 각각의 조건에 따라 5번씩 실험을 하여 평균값과 표준 편차를 측정하였다. 넣어준 calcite의 양은 반응 후 결과물 (product)이 calcium fluoride (CaF_2)임을 고려하여 Ca:F의 화학양론비(stoichiometry)를 1:2로 계산한 값이다. 반응 24 시간 후 남은 결과물은 거름종이를 이용하여 걸러준 뒤, 60°C 오븐에서 건조하여 분석하였다.

2.3 고분자 첨가제의 영향 관찰

앞선 II장에서의 불소 이온 흡수 실험과 동일한 조건에서 각각의 고분자 첨가제를 넣어준 뒤 고분자 첨가제가 불소 이온 흡수에 미치는 영향을 분석하였다. 실험에 사용된 고분자 첨가제의 농도는 PEG (10 μ M과 1 μ M), PAA (10 μ M과 1 μ M), PEI (0.1 μ M과 0.01 μ M)으로, PEI의 경우 높은 농도를 넣어줬을 경우 자체적으로 불소와 반응하는 경향이 있기 때문에 정상적인 불소 이온 농도 관측이 불가능한 이유로 다른 고분자보다 낮은 농도로 실험을 진행하였다.

2.4 캘사이트와 플로라이트 사이의 에피택시 분석

단결정 calcite를 이용해서 calcite의 표면에서 불소 이온과의 반응을 관찰하였다. 가로 세로 높이 각각 2-3 mm 크기로 잘려진 단결정 calcite를 커버 글라스 위에 광경화 (UV curable) 접착제를 이용하여 고정시킨 뒤, 면도칼로 커버 글라스와 평행한 면을 잘라낸 단결정 calcite (cleaved calcite single crystal)를 얻었다. 각각의 단결정 calcite들을 50 ppm 불소 이온 용액에 1 시간, 2 시간, 6 시간, 12 시간, 24 시간 동안 넣어준 뒤, 꺼내어 그 표면의 변화를 AFM 으로 관찰하였다. 묻어있는 소량의 불

소 이온을 제거하기 위해 증류수에 단결정 calcite를 2~3 초간 담가둔 후, 질소 가스를 불어주어 남아있는 물기를 제거하였다. 낮은 pH에서는 calcite가 녹아 나오는 속도가 빠르기 때문에 표면의 변화 관측이 불가능하였으므로 반응 속도를 천천히 하여 단결정 calcite 표면에서의 변화를 관측하기 위해서 pH 7에서 실험을 진행하였다.

Calcite 표면과 그 위에 생성된 fluorite 간의 격자 미스매치 정도 (degree of lattice mismatch)를 The program EpiCalc (version 5.0)을 이용하여 분석하였다 [18]. EpiCalc는 substrate와 overlayer의 단위 격자의 주기성을 분석하여 두 면이 얼마나 matching이 잘 되는지를 계산하는 프로그램이다 [19,20]. Calcite 단결정의 잘려진 면은 (1 0 4)로 잘 알려져 있기 때문에 고정하였고, 20×20 overlayer size에서 calcite의 (1 0 4) 면과 가장 잘 맞는 fluorite의 (*h k l*) 면을 찾기 위해 fluorite의 (1 0 0) 면부터 (4 4 4) 면까지의 단위 격자 parameter를 EpiCalc 프로그램에 넣고 분석하였다. Mercury (version 3.1; The Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, UK)를 이용하여 calcite와 fluorite의 각 면의 단위 격자 parameter를 얻었고 Shape (version 6.0; Shape Software, Kingsport, USA)을 이용하여 결정의 형태를 분석하였다 [21,22].

2.5. 제조된 결정들의 특성 분석

불소 이온과의 반응 전후의 calcite의 결정상 변화를 wide-angle X-ray diffraction로 확인하였고 calcite의 형태 변화는 scanning electron microscopy을 이용하여 확인하였다. 실험에 사용된 calcite의 단위 질량 당 표면적 측정을 위해 메틸렌 블루를 이용한 분자 흡착법을 이용하였다 [23-25]. Zetasizer 2000를 이용하여 calcite 표면의 제타 전위를 측정하였다. Calcite 단결정의 표면 변화를 atomic force microscopy (AFM)을 이용하여 관찰하였다. 분석 기기들의 자세한 정보와 분석 방법은 II장에서 설명한 바와 동일하다.

3. 결과 및 고찰

3.1 켈사이트를 이용한 불소 이온 흡수 및 고분자 첨가에 따른 반응속도 변화 관찰

Calcite를 NaF 수용액에 넣고 반응시킨 결과 불소 이온 농도는 매 시간 감소하였다. 그림 4-1은 초기 pH 3과 7에서 6 시간 동안 수용액 상의 불소 이온 농도를 측정한 값이다. 반응에서 칼슘과 불소의 비가 1:2이고 초기 불소 농도가 50 ppm이므로 calcite의 반응 정도(degree of reaction)

은 다음과 같이 계산된다.

$$[100-2 \times (\text{Remaining fluoride ppm})]\%$$

Table 4-1에서 24시간 후 수용액에 남아있는 불소 농도는 pH 3에서 10.8 ppm, pH 7에서 38.0 ppm으로 이는 각각의 조건에서 78.4%, 24.0%의 calcite가 반응한 것으로 계산된다. 이것은 pH 3에서 반응이 더 빠르고 많이 진행이 됨을 의미한다. 이는 calcite가 낮은 농도에서 잘 녹기 때문으로 볼 수 있다 [15,26]. 또한 최종 불소 농도가 fluorite의 수중 평형 농도 8 ppm에 근접한 10.8 ppm까지 낮출 수 있음을 볼 수 있었다 [27].

고분자를 첨가한 경우 calcite의 반응 정도는 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 그림 4-1은 초기 pH 3과 7에서 각각의 고분자를 첨가한 뒤 6 시간 동안 수용액 상의 불소 이온 농도를 측정한 값이다. 24시간 후 pH 3에서 0.10 μ M PEI 첨가 시 7.6% (남아있는 불소 이온, 46.2 ± 0.9 ppm), 10 μ M PAA 첨가 시 48.0% (26.0 ± 2.3 ppm), 10 μ M PEG 첨가 시 50.6% (24.7 ± 1.2 ppm)의 반응이 진행됨을 확인할 수 있었다. 같은 시간 동안 pH 7에서는 0.10 μ M PEI 첨가 시 9.6% (45.2 ± 0.7 ppm), 10 μ M PAA 첨가 시 13.6% (43.2 ± 0.6 ppm), 10 μ M PEG 첨가 시 17.8% (41.1 ± 0.8 ppm)의 반응이 진행되었다. PEI, PAA, PEG 순으로 불소 이온과 calcite 간의 반응을 막는 효과가

있음을 볼 수 있다,

반응물인 calcite ($K_{sp}=3.36 \times 10^{-9}$)에 비해 결과물인 fluorite ($K_{sp}=3.45 \times 10^{-11}$)의 용해도가 낮고 초기 불소 이온이 50 ppm 농도로 존재하기 때문에 calcite의 칼슘 이온은 녹아 나온 즉시 fluorite로 변환된다. 따라서 칼슘 이온이 녹아 나오는 속도를 위 반응의 속도 결정 단계로 볼 수 있다. 용해 속도가 반응 속도를 결정짓는 조건에서는 반응 속도 상수를 Noyes-Whitney 식을 사용하여 구하는 것이 적합한 것으로 알려져 있고 Noyes-Whitney 식은 다음과 같다 [28].

$$dM/dt = k_d A (C_s - C_b) = (D/h) A (C_s - C_b),$$

dM/dt 은 반응 속도 (mol/s), k_d 는 반응 속도 상수 (m/s), A 는 calcite의 표면적 (m^2), C_s 는 calcite 표면 근처에서의 포화 농도, C_b 는 bulk concentration (mol/m^3), D 는 확산 계수 (m^2/s), h 는 확산 경계층 (diffusion boundary layer)의 두께 (m)이다 [28,29]. 반응 속도 (dM/dt)와 반응 속도 상수 (k_d)의 고분자 첨가에 따른 영향을 Table 4-1에 요약하여 나타내었다. 0~6 시간 동안의 불소 이온 농도를 바탕으로 반응 속도가 계산되었고, calcite의 용해도 곱 상수를 이용하여 $C_s = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 값을 얻었고, fluorite의 용해도 곱 상수와 초기 불소 이온 농도와의 평형 상태 방정식을 이용하여 $C_b = 5.0 \times$

10^{-6} mol/L 값을 얻었다 [16]. MB 흡착법을 이용해 측정된 calcite의 표면적 A 는 $3.81 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. PEI를 넣어주었을 때, 반응 속도 상수 k_d 값이 $7.1 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ 로 고분자 첨가제가 없을 때의 k_d 값 $2.2 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ 과 비교하여 68%나 감소함을 확인할 수 있다. PEG를 첨가하였을 때는 $1.5 \times 10^{-9} \text{ m/s}$, PAA를 첨가하였을 때는 $1.4 \times 10^{-9} \text{ m/s}$ 로 대략 30에서 40% 가량 감소하였다. 이러한 효과들은 앞서 3장에서 살펴본 바와 같이 PEI의 표면 흡착으로 인한 확산 경계층의 두께의 증가가 반응 속도 상수를 감소시켰기 때문으로 볼 수 있다 [30,31]. Zetasizer를 통해 측정된 calcite의 제타 전위 값은 $-3.2 \pm 4.7 \text{ mV}$ 이므로, PEI는 강한 정전기적 인력을 통해 calcite의 표면에 흡착될 수 있다 [32].

3.2 고분자 첨가로 인한 고체상의 변화 관찰

Calcite와 불소가 반응하여 fluorite가 형성되는 고체상의 변화를 관찰하였다. 그림 4-2는 pH 3에서 24 시간 동안 불소와의 반응 후의 결과물의 XRD 패턴이다. 불소와의 반응 후 calcite의 주요 peak들은 (1 0 4)를 제외하고 사라졌고 fluorite의 주요 면인 (1 1 1) 면의 peak 28.2° 과 (2 2 0) 면의 peak 47.0° 이 새롭게 생겨남을 볼 수 있었다 [33]. 고분자를 첨가했을 경우 calcite에서 fluorite로의 전환이 늦어짐을 볼 수 있었고, 특히 PEI를

첨가했을 때 fluorite의 주요 peak은 거의 보이지 않고 calcite의 주요 peak들과 동일한 peak들이 보이는 것으로 보아 fluorite로의 변환이 거의 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다. PAA와PEG 첨가 시에는 fluorite과 calcite의 두 가지 peak 모두가 존재함을 확인할 수 있었다.

불소와의 반응 전과 24시간 반응 후의 결과물의 결정 형태 변화를 그림 4-3에 나타내었다. calcite의 반응 전의 결정상은 그림 4-3 (a)에서 보이는 것과 같이 rhombohedral 형태를 보이고 그 크기는 주로 50-100 μm 이다. 표면에 미세하게 붙어있는 잔해들은 잘게 가는 과정에서 생긴 것들이다. 그림 4-3 (b)에서 아무런 고분자 첨가제 없이 반응 했을 때, 1-2 μm 크기의 꽃과 같은 모양의 구형체가 새로이 생겨남을 볼 수 있는데 이는 각각의 rod 형태의 fluorite 결정들이 하나의 nucleation center로부터 생겨났기 때문으로 볼 수 있다 [34-36]. 각각의 fluorite rod들은 뾰족한 윗부분과 길게 늘어진 가운데 부분이 주요하게 보인다. Fluorite의 주요하게 보이는 결정면이 (1 1 1), (1 1 0), (1 0 0) 면인 것을 고려해 볼 때, 윗부분은 (1 1 1) 면으로 가운데 부분은 (1 1 0) 또는 (1 0 0) 면이 나타난 것으로 추측된다 [37,38]. PEG와 PAA가 첨가되었을 때 반응 후의 결과물을 각각 그림 4-3 (c)와 (d)에 나타내었고, 그 둘의 효과는 앞선 다른 실험들과 마찬가지로 서로 비슷했다. calcite 표면 위에 막대 형태의 fluorite 결정들이 자라 있는 것을 볼 수 있는 데, 이는 그림 4-3 (b)에서 보이는 구형체보다 밀집도가

많이 떨어져 보인다. 이러한 점들로부터 PEG와 PAA첨가 시에는 반응 속도를 늦추어 calcite에서 fluorite로의 변환이 진행 단계에 있음을 확인할 수 있었다. 그림 4-3 (e)에서 보듯이 PEI가 첨가되었을 경우에는 원래의 rhombohedral 형태의 calcite 그대로 존재함을 볼 수 있었고 아주 적은 양의 fluorite 만이 보였다. XRD를 통한 결정상의 변화와 마찬가지로 SEM을 통한 고체상의 형태 변화 관측 역시 불소 이온을 통해 관찰한 전환율과 잘 일치함을 볼 수 있었다. 고분자 첨가제는 fluorite 형성을 늦추는데 큰 효과를 가지고 있으며 특히 양전하를 띄는 PEI의 경우는 그 효과가 아주 탁월하였다.

3.3 켈사이트 단결정의 표면 변화 관찰

Calcite 표면에서의 칼슘 용해와 그에 연관된 fluorite 형성에 PEI가 미치는 영향을 더 자세히 알아보기 위해서 calcite 단결정의 표면을 관찰하였다. 그림 4-4는 고분자 첨가제 없이 불소와 반응한 calcite 단결정의 표면의 AFM image이다. 그림 4-4에서 (a)와 (b)는 deflection mode image이고 (c)와 (d)는 height mode image이다. 또한 (b)와 (d)는 각각 (a)와 (c)의 특정 부분을 확대한 image이다. 반응 1 시간 후의 사진에서 대략 5 μm 크기의 부채 형태의 pit이 가장 주요하게 보이고 점 형태로 보이는 많은

deposit들이 있음을 볼 수 있다. 반응 6시간 후에는 부채꼴 형태의 pit은 더욱 커지고 육각형 형태의 pit도 생겨남을 볼 수 있다. 반응 24 시간 후에는 모든 pit은 사라지고 점 형태를 띄는 deposit만이 남아있음을 확인할 수 있었다. 이런 현상들은 불소 이온으로 인한 calcite에서 fluorite로의 일련의 형성 과정에 대한 다른 여러 연구들에서 잘 알려진 바이다. Calcite의 전형적인 pit의 모양은 피라미드 모양을 보이는 것으로 여러 많은 연구에서 보고 되어있다 [17,39,40]. 불소 존재 하에서는 가려진 피라미드 형태나 육각형 형태의 pit이 형성되는 것으로 보고되어 있고 [17,41], 리튬 이온이나 acetic acid, glutaric acid 등이 calcite에 첨가되었을 때, 부채꼴 형태의 pit이 형성되는 것으로 보고 되어 있는데 [42,43], 이는 여러 이온이 calcite의 용해 속도에 영향을 미치기 때문으로 알려져 있다.

그림 4-5는 PEI가 첨가되었을 때 불소와 반응한 calcite 단결정의 표면의 AFM image이다. 그림 4-4와 마찬가지로, (a)와 (b)는 deflection mode image이고 (c)와 (d)는 height mode image이다. 또한 (b)와 (d)는 각각 (a)와 (c)의 특정 부분을 확대한 image이다. 반응 1시간 후 대략 5 μm 크기의 피라미드 형태의 pit을 볼 수 있는데, 이것은 불소가 없을 때의 원래 calcite의 pit과 유사하며 반응 12시간이 지날 때 까지도 그대로 유지됨을 확인할 수 있다. 반응 24 시간이 지나고 나서야 부채꼴 형태의 pit이 나타남을 확인할 수 있었고 점 형태로 보이는 deposit은 전혀 관측할 수 없었

다. calcite 표면에 흡착된 PEI 분자들이 불소의 calcite 표면으로의 확산을 대부분 막았기 때문에 부채꼴 형태의 pit이 늦게 나타난다고 볼 수 있다. 앞서 반응 속도 상수에서는 대략 3배 정도의 차이가 난 것에 비해 1 시간과 24 시간의 차이는 매우 큰 것으로 여겨진다. 이는 stirring 상태가 아닌 고인 상태의 용액에서 반응을 진행하였기 때문으로 여겨지는데 고인 상태의 용액에서는 PEI의 흡착으로 인해 생긴 경계층이 아무런 주위 영향을 받지 않고 두텁게 생길 수 있기 때문이다.

다음으로 calcite 단결정의 표면의 변화를 SEM을 통해 관찰하였다. 그림 4-6 (a)에서 보듯이 반응 전 calcite의 표면은 자르는 과정에서 생긴 몇몇의 macro-step을 제외하고는 완전히 평평하다 [17,44,45]. 고분자 첨가제 없이 불소와 반응 12 시간 후의 calcite의 표면은 그림 4-6 (b)에서 보는 바와 같이 가장자리 부분에 calcite의 용해가 주로 일어나서 구부러진 cone 형태들이 생겨났다. 이들은 형태가 일정하지 않은 무정형 상태로 보이는데, 이는 무기물 결정, 특히 생체 미네랄이 형성되는 도중에 나타나는 열역학적으로 안정한 중간체 (intermediate)로 여겨진다 [46,47]. 반응 24 시간 후 그림 4-6 (c)에서 보듯이 구부러진 cone 형태들은 좀 더 규칙적으로 배열이 된 기울어진 피라미드 형태로 나타났다. 특히 이 피라미드 형태들의 배열이 한 방향을 가리키고 있는 듯 하게 보이는데, 이는 새롭게 생성된 fluorite와 calcite의 표면 사이에 강한 epitaxy 연관이 있는 것으

로 볼 수 있다. 자세한 epitaxy 분석은 다음 장에서 할 것이다. 그림 4-6 (d)에서 보듯이 PEI 첨가 시에는 반응 24시간이 지난 후에도 전형적인 calcite의 macro-step만을 관찰할 수 있었다. AFM과 SEM을 통한 calcite의 표면 관측으로부터 PEI의 calcite 표면에 흡착을 통한 불소와의 반응 억제 효과를 관측할 수 있었다. 또한 SEM 관측에서는 calcite 표면과 새롭게 생성된 fluorite 사이에 강한 epitaxy 연관성이 있음을 확인 할 수 있었다.

3.4 켈사이트와 플로라이트 사이의 에피택시 분석

Calcite 단결정의 표면 위에 매우 잘 정렬된 fluorite의 구조를 그림 4-6 (c)에서 볼 수 있는데 이 메커니즘을 알아보기 위해 epitaxy 분석을 하였다. Calcite의 (1 0 4) 면을 substrate로 하여 fluorite의 ($h\ k\ l$) 면 ($0 \leq h, k, l \leq 4$)들을 overlayer로 하여 가장 잘 맞는 면을 찾았다. 사용한 EpiCalc 프로그램은 epitaxy matching의 척도로 dimensionless potential energy (V/V_0)를 계산한다. V/V_0 는 0일 때 완벽한 matching을 의미하고 1일 때 전혀 matching이 되지 않음을 의미한다. 주로 V/V_0 값이 0.5 이하일 때, 두 면 사이에 강한 연관이 있는 coincident matching으로 정의한다 [21,22]. (1 0 0) 면에서 (4 4 4) 면까지 중복되는 면을 제외한 21가지의 fluorite의 면 중에 (1 2 0) 면과 (1 3 4) 면이 20×20의 overlayer size에서도 calcite의 (1 0 4) 면과

가장 잘 matching이 되는 결과를 나타내었다. fluorite의 단위 격자 parameter는 (1 2 0) 면 $b_1 = 5.463 \text{ \AA}$, $b_2 = 6.691 \text{ \AA}$, $\beta = 114.09^\circ$, (1 3 4) 면 $b_1 = 8.638 \text{ \AA}$, $b_2 = 9.462 \text{ \AA}$, $\beta = 111.42^\circ$ 이고, calcite의 (1 0 4) 면의 단위 격자 parameter는 $a_1 = 4.990 \text{ \AA}$, $a_2 = 8.096 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ 이다. Mercury 프로그램을 이용하여 각 면을 통과하는 반복되는 원자 배열 구조로부터 단위 격자 parameter를 측정하였고, calcite와 fluorite의 결정 구조에 관한 정보들은 Table 2에 나타나있다 [48,49].

그림 4-7은 epitaxy를 고려한 분자 모델이다. Substrate의 녹색 원은 칼슘, 회색 원은 탄소, 붉은 원은 산소를 나타내고 overlayer의 검은 원은 칼슘을 나타내었고 칼슘 간의 배열 구조를 더 잘 나타내기 위해 불소는 생략하였다. 그림 4-7 (a)는 fluorite의 (1 2 0)면과 calcite (1 0 4)면 사이의 coincident epitaxy를 보여준다. 옆에 위치한 20×20 size에서의 V/V_0 의 최저 값은 $\theta = 24.11$ 에서 0.50이다. Substrate의 a_2 방향으로 substrate의 칼슘과 overlayer의 칼슘이 같은 선상에 존재함을 볼 수 있는데, 이는 두 면 사이에 coincident matching이 확실히 존재함을 증명하는 다른 증거이기도 하다 [21,22]. 두 면의 단위 격자 사이에서 가장 좋은 matching을 보여주는 supercell size는 그림에서 보듯이 3×2 size이고 이 때 각 모서리에 존재하는 두 면의 칼슘 사이의 거리는 1 \AA 이내의 가까운 거리에 있다. 그림 4-7 (b)는 fluorite의 (1 3 4) 면과 calcite의 (1 0 4) 면 사이의 coincident epitaxy를 보

여준다. 옆에 위치한 20×20 size에서의 V/V_0 의 최저값은 $\theta = 68.68^\circ$ 에서 0.56이다. 그림 4-7 (a)에서와 마찬가지로 Substrate의 a_1 방향으로 substrate의 칼슘과 overlayer의 칼슘이 같은 선상에 존재하며, Supercell size는 그림에서 보듯이 3×1 size이다. 그림 4-7의 우측 하단에 Shape 프로그램을 통해 얻어진 fluorite 결정의 $(1\ 1\ 1)$ 면이 $(1\ 2\ 0)$ 면 방향 (a)으로 사영(project)되었을 경우와 $(1\ 3\ 4)$ 면 방향 (b)으로 사영되었을 때의 정팔면체 모양을 비교해보면 $(1\ 2\ 0)$ 면 방향으로 사영된 모양이 그림 4-6 (c)에서 보이는 피라미드 형태와 더 유사함을 볼 수 있다. Epic를 통해 얻어진 V/V_0 값과 Shape을 통해 얻어진 형태를 볼 때, calcite의 $(1\ 0\ 4)$ 면과 fluorite $(1\ 2\ 0)$ 면 사이에는 강한 epitaxial 연관성이 있음을 확인할 수 있다.

4. 결론

Calcite를 이용한 불소 이온의 흡수에 대한 연구를 진행하였다. Calcite를 NaF 수용액 속에 넣고 반응 시켜 불소와의 반응 정도를 살펴보았고, 여러 고분자들을 첨가하여 그 영향을 관찰하였다. Calcite 역시 인산칼슘계 미네랄과 마찬가지로 낮은 pH에서 용해도가 좋은 이유로 더 빠른 반응이 진행되었고, 이를 바탕으로 Noyes-Whitney 식을 이용하여 모든 조건에서의 반응 속도 상수를 분석하였다. 각 고분자 첨가했을 때 반응을

억제하는 데 효과를 볼 수 있었고, 양의 전하를 띄는 PEI를 첨가하였을 때 정전기적 인력을 통해 calcite 표면에 강하게 흡착되어 불소 이온 흡수를 거의 완전하게 방해함을 확인하였다. Calcite는 불소와 반응하여 fluorite로 변환되는 것을 XRD pattern 분석과 SEM image의 변화로부터 확인하였다. PEG와 PAA를 첨가했을 때는 반응이 어느 정도 진행되어 calcite와 fluorite 둘 다 존재하였고, PEI를 첨가하였을 때는 반응이 완전히 막혀서 calcite만 존재하는 것을 확인하였다. 또한 표면에서 진행되는 미세 변화를 AFM과 SEM을 통해서 관찰하였다. Calcite의 표면 위에서 fluorite 결정들이 일정한 방향을 가지고 규칙적으로 정렬해서 생성되었다. 이를 바탕으로 calcite 표면과 fluorite 사이의 epitaxy 연관성을 Epicalc 프로그램을 통해 분석하였고, 그 결과 calcite의 (1 0 4) 면과 fluorite의 (1 2 0) 면 사이에 강한 epitaxy 연관성이 있는 것을 확인하였다.

5. 참고 문헌

- [1] G. Boivin, P. Chavassieux, M.C. Chapuy, C.A. Baud, P.J. Meunier, Skeletal fluorosis histomorphometric analysis of bone changes and bone fluoride content in 29 patients, Bone 10 (1989) 89–99.
- [2] T. Aoba, O. Fejerskov, Dental fluorosis: chemistry and biology, Crit. Rev.

Oral Biol. Med. 13 (2002) 155–170.

- [3] J.D. Bartlett, S.E. Dwyer, E. Beniash, Z. Skobe, T.L. Payne-Ferreira, Fluorosis: a new model and new insights, *J. Dent. Res.* 84 (2005) 832–836.
- [4] M. Amini, K. Mueller, K.C. Abbaspour, T. Rosenberg, M. Afyuni, K.N. Møller, M. Sarr, C.A. Johnson, Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in ground waters, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3662–3668.
- [5] M.F. Chang, J.C. Liu, Precipitation removal of fluoride from semiconductor wastewater, *J. Environ. Eng.* 133 (2007) 419–425.
- [6] S.E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Boston, 1990 (Chapter 12).
- [7] B.C. Punmia, A.K. Jain, *Waste Water Engineering*, Laxmi Publications, New Delhi, 1998 (Chapter 22).
- [8] I. Abe, S. Iwasaki, T. Tokimoto, N. Kawasaki, T. Nakamura, S. Tanada, Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 35–39.
- [9] Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, S. Nicolas, A. Elmidaoui, Fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalination* 133 (2001) 215–223.
- [10] C.J. Huang, J.C. Liu, Precipitate flotation of fluoride containing wastewater from a semiconductor manufacturer, *Water Res.* 33 (1999) 3403–3412.

- [11] E.J. Reardon, Y. Wang, A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3247–3253.
- [12] M.D.G. de Luna, Warmadewanthia, J.C. Liu, Combined treatment of polishing wastewater and fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer, *Colloids Surf. A* 347 (2009) 64–68.
- [13] B.-Y. Wang, Z.-L. Chen, J. Zhu, J.-M. Shen, Y. Han, Pilot-scale fluoride-containing wastewater treatment by the ballasted flocculation process, *Water Sci. Technol.* 68 (2013) 134–143.
- [14] S.K. Nath, R.K. Dutta, Significance of calcium containing materials for defluoridation of water: a review, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 1–16.
- [15] S.K. Nath, R.K. Dutta, Enhancement of limestone defluoridation of water by acetic and citric acids in fixed bed reactor, *Clean Soil Air Water* 38 (2010) 614–622.
- [16] L.H. Gevantman, Analytical chemistry, in: D.R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2001 (Section 8).
- [17] B. Turner, P. Binning, S.L.S. Stipp, Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9561–9568.
- [18] EpiCalc is available on <http://www.nyu.edu/fas/dept/chemistry/wardgroup/software.php>
- [19] A.C. Hillier, M.D. Ward, Epitaxial interactions between molecular overlayers and ordered substrates, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 14037–14051.

- [20] D.E. Hooks, T. Fritz, M.D. Ward, Epitaxy and molecular organization on solid substrates, *Adv. Mater.* 13 (2001) 227–241.
- [21] J. Chung, I.W. Kim, Oriented crystallization of xanthine derivatives sublimated on self-assembled monolayers, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 232–238.
- [22] I.W. Kim, S. Collino, J.S. Evans, Cooperative modulation of mineral growth by prismatic-associated Asprich sequences and Mg(II), *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 3949–3958.
- [23] A. Chiappone, S. Mareello, C. Scavia, M. Setti, Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method, *Can. Geotech. J.* 41 (2004) 1168–1178.
- [24] J.W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001 (Chapter2).
- [25] N.W. Barker, H.G. Linge, Methylene blue dye adsorption on sulphide minerals relevance to surface area measurement, *Hydrometallurgy* 6 (1981) 311–326.
- [26] P. Somasundaran, J.O. Amankonah, K.P. Ananthapadmabhan, Mineral–solution equilibria in sparingly soluble mineral systems, *Colloids Surf. A* 15 (1985) 309–333.
- [27] X. Fan, D.J. Parker, M.D. Smith, Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials, *Water Res.* 37 (2003) 4929–4937.

- [28] A.A. Noyes, W.R. Whitney, The rate of solution of solid substances in their own solutions, *J. Am. Chem. Soc.* 11 (1897) 930–934.
- [29] A. Dokoumetzidis, P. Macheras, A century of dissolution research: from Noyes and Whitney to the biopharmaceutics classification system, *Int. J. Pharm.* 321 (2006) 1–11.
- [30] M.A. Cohen Stuart, F.H.W.H. Waajen, T. Cosgrove, B. Vincent, T.L. Crowley, Hydrodynamic thickness of adsorbed polymer layers, *Macromolecules* 17 (1984) 1825–1830.
- [31] S.L. Raghavana, A. Trividica, A.F. Davisb, J. Hadgraft, Crystallization of hydro-cortisone acetate: influence of polymers, *Int. J. Pharm.* 212 (2001) 213–221.
- [32] S. Schwarz, H.-M. Buchhammer, K. Lunkwitz, H.-J. Jacobasch, Polyelectrolyte adsorption on charged surfaces: study by electrokinetic measurements, *Colloids Surf. A* 140 (1998) 377–384.
- [33] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, Card No. 05-0586 (calcite), No. 87-0971 (fluorite), Swarthmore, PA, 2003.
- [34] S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, T. Weiland, R. Kniep, Biomimetic morphogenesis of fluorapatite–gelatin composites: fractal growth, the question of intrinsic electric fields, core/shell assemblies, hollow spheres and reorganization of denatured collagen, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999 (1999) 1643–1653.
- [35] O. Prymak, V. Sokolova, T. Peitsch, M. Epple, The crystallization of fluoroapatite dumbbells from supersaturated aqueous solution, *Cryst. Growth*

Des. 6 (2006) 498–506.

- [36] Y.-J. Wu, Y.-H. Tseng, J.C.C. Chan, Morphology control of fluorapatite crystallites by citrate ions, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 4240–4242.
- [37] C. Klein, B. Dutrow, *The Manual of Mineral Science*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2007 (Chapters 16 and 19).
- [38] A.E. Glikin, *Polymineral–Metasomatic Crystallogenesis*, Springer, Dordrecht, 2009 (Chapter 7).
- [39] I.N. MacInnis, S.L. Brantley, The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992) 1113–1126.
- [40] H.H. Teng, P.M. Dove, Surface site-specific interactions of aspartate with calcite during dissolution: Implications for biomineralization, *Am. Mineral.* 82 (1997) 878–887.
- [41] A.I. Vavouraki, C.V. Putnis, A. Putnis, P.G. Koutsoukos, Crystal growth and dis-solution of calcite in the presence of fluoride ions: an atomic force microscopy study, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 60–69.
- [42] L. Wang, E. Ruiz-Agudo, C.V. Putnis, A. Putnis, Direct observation of the modification of calcite growth morphology by Li⁺ through selective stabilizing an energetically unfavorable face, *CrystEngComm* 13 (2011) 3962–3966.
- [43] C. Wu, X. Wang, K. Zhao, M. Cao, H. Xu, D. Xia, J.R. Lu, Molecular modulation of calcite dissolution by organic acids, *Cryst. Growth Des.* 11

(2011) 3153–3162.

- [44] I.W. Kim, D.E. Morse, J.S. Evans, Molecular characterization of the 30-AA N-terminal mineral interaction domain of the biomineralization protein AP7, *Langmuir* 20 (2004) 11664–11673.
- [45] R. Kim, C. Kim, S. Lee, J. Kim, I.W. Kim, In situ atomic force microscopy study on the crystallization of calcium carbonate modulated by poly(vinyl alcohol)s, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 4584–4587.
- [46] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, Taking advantage of disorder: amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization, *Adv. Mater.* 15 (2003) 959–970.
- [47] J. Aizenberg, D.A. Muller, J.L. Grazul, D.R. Hamann, Direct fabrication of large micropatterned single crystals, *Science* 299 (2003) 1205–1208.
- [48] D.L. Graf, Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates, *Am. Mineral.* 46 (1961) 1283–1316.
- [49] S. Speziale, T.S. Duffy, Single-crystal elastic constants of fluorite (CaF₂) to 9.3 GPa, *Phys. Chem. Miner.* 29 (2002) 465–472.

Polymer	Concentration (μM)	Reaction rate (mg/h)	$k_d (\times 10^{-9} \text{ m/s})$
—	—	2.37	2.2
PEG	10	1.63	1.5
PAA	10	1.46	1.4
PEI	0.10	0.773	0.71

Table 4-1 The effect of polymers on the rate constant, k_d for the pH 7 experiments.

	Structure	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
calcite	hexagonal	R3c	4.990	4.990	17.062	90	90	120
fluorite	cubic	Fm3m	5.463	5.463	5.463	90	90	90

Table 4-2 Crystal structures of calcite and fluorite.

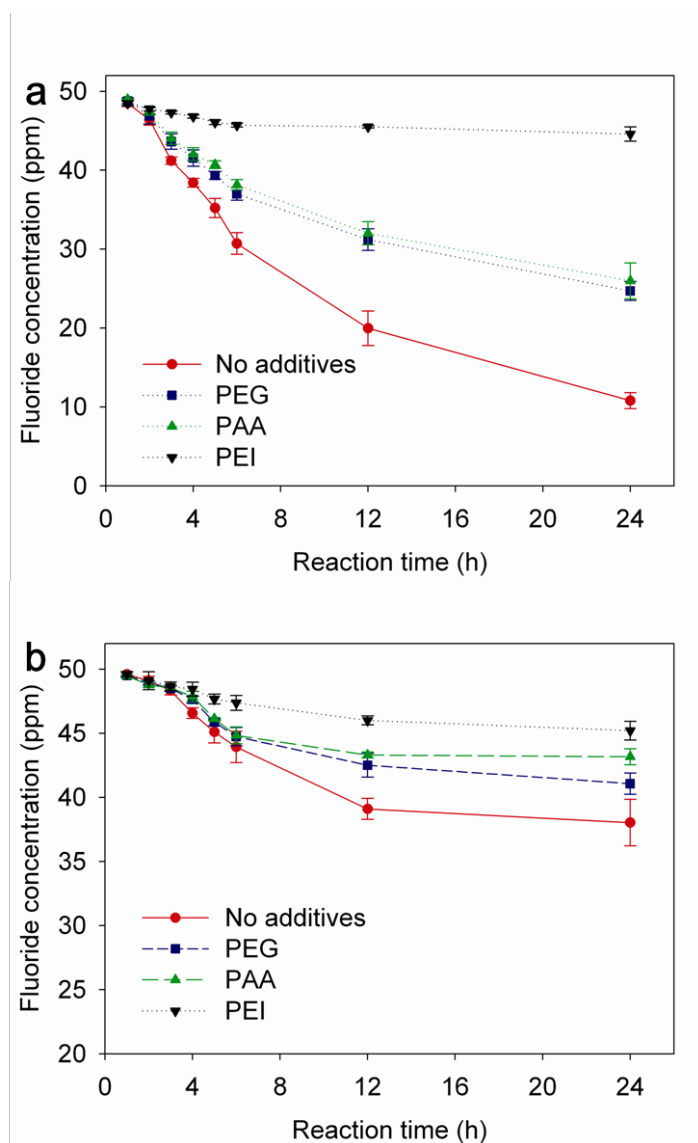


Figure 4-1. Changes in the fluoride concentration accompanied by the reaction with calcite at pH 3 (a) and 7 (b). The effects of PEG, PAA, and PEI were examined.

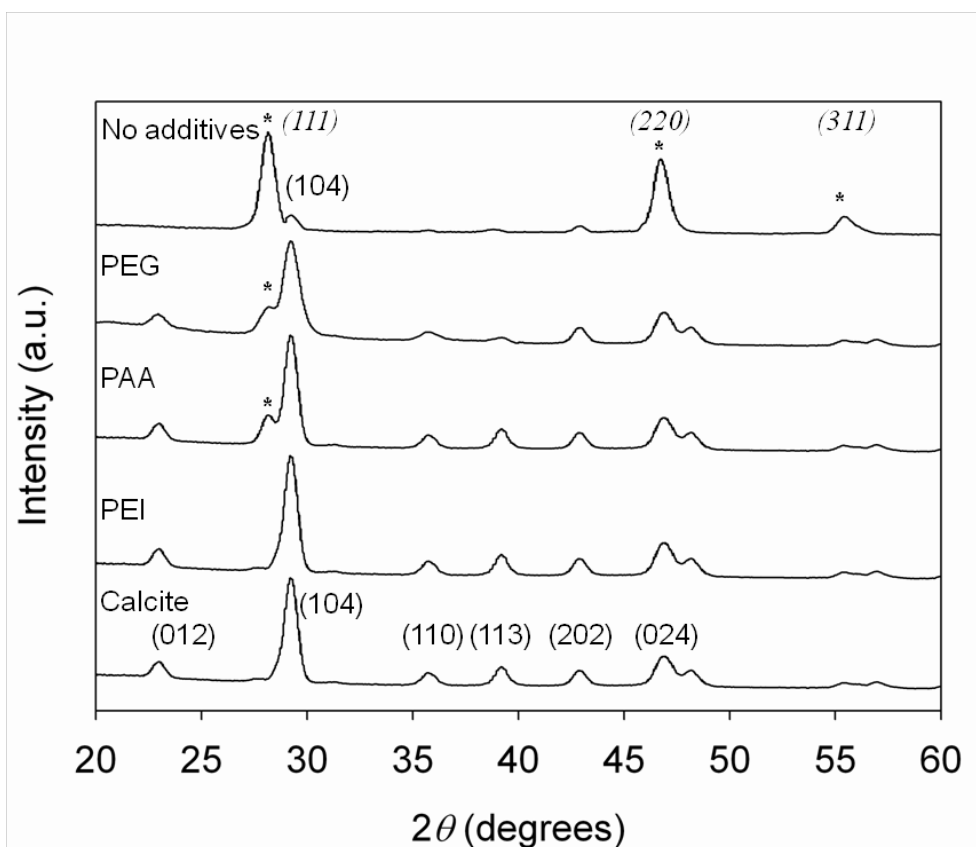


Figure 4-2. XRD patterns before (calcite) and after the 24-h reactions with fluoride at pH 3. The effects of PEG, PAA, and PEI were examined.

Asterisk marks indicate the major diffraction peaks of fluorite.

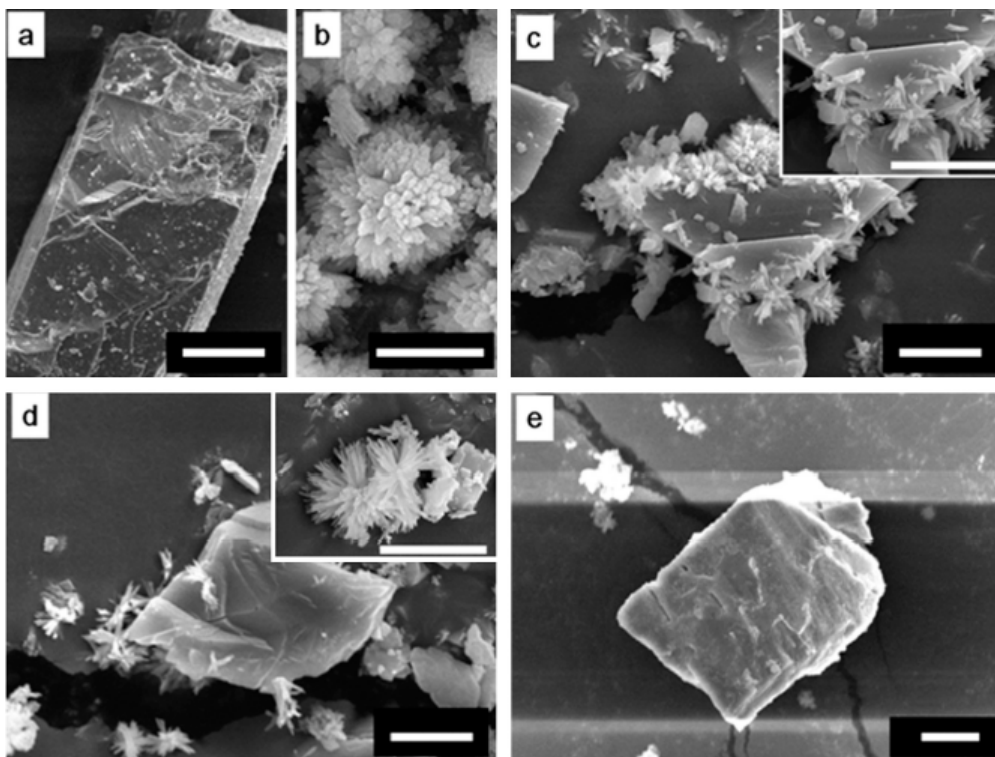


Figure 4-3. A SEM image of calcite (a) before the reaction with fluoride. Images of the reaction products (24-h, pH 3) with (b) no additives, (c) PEG, (d) PAA, and (e) PEI. Scale bars are equal to (a) 20 μm , (b) 1 μm , (c) 2 μm , (d) 2 μm , and (e) 5 μm for the main images; those in the insets of (c) and (d) are 2 μm .

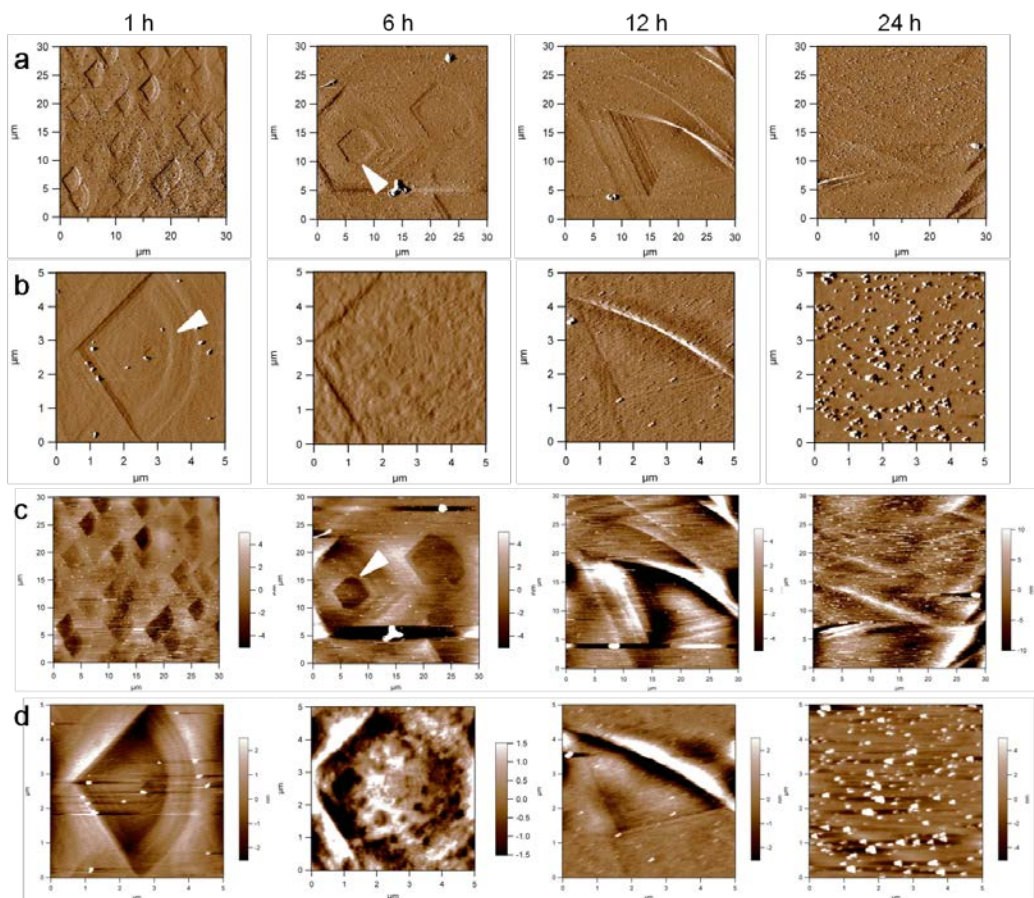


Figure 4-4. AFM images of the (1 0 4) surface of calcite single crystals after interaction with fluoride for 1~24-h at pH 7 without polymeric additives.

Deflection images are shown in (a) and (b); height images in (c) and (d).

Images in (b) and (d) are the magnified micrographs from (a) and (c), respectively.

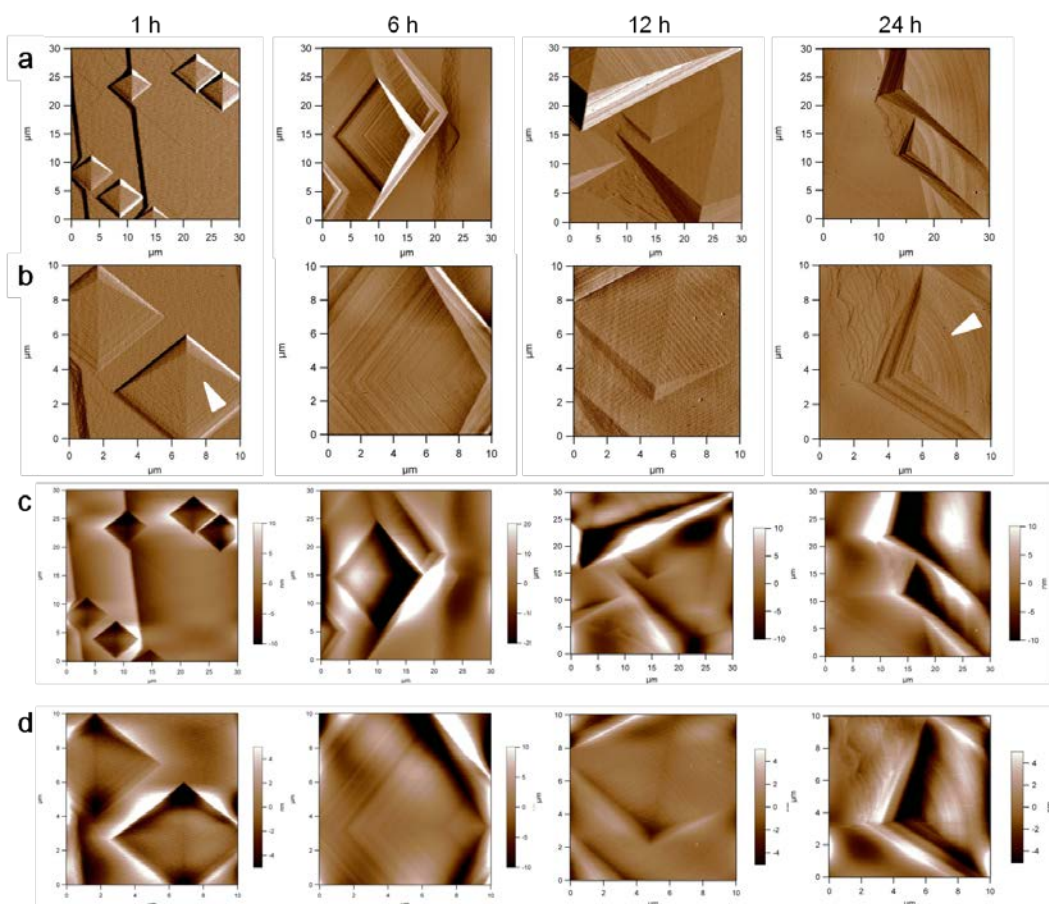


Figure 4-5. AFM images of the (1 0 4) surface of calcite single crystals after interaction with fluoride for 1~24-h at pH 7 with PEI.

Deflection images are shown in (a) and (b); height images in (c) and (d).

Images in (b) and (d) are the magnified micrographs from (a) and (c), respectively.

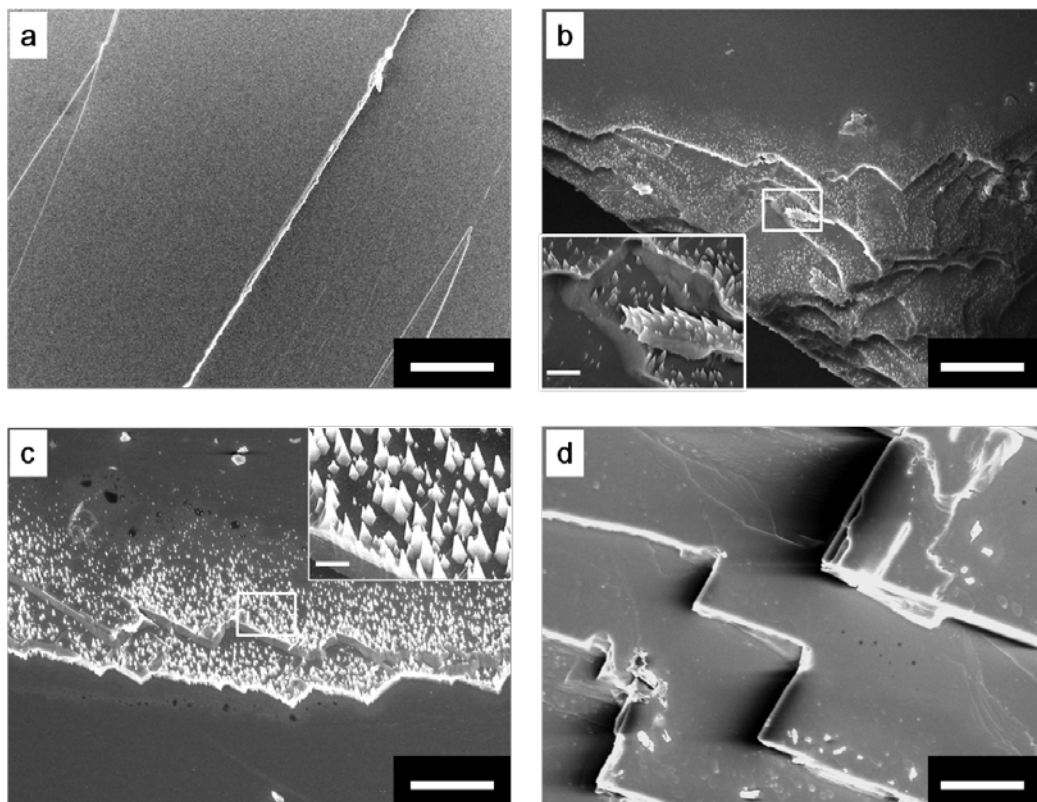


Figure 4-6. A SEM image of the surface of a calcite single crystal before reaction (a) with fluoride. Micrographs after the calcite-fluoride reaction at pH 7 without polymeric additives for 12 h (b) and 24 h (c); with PEI for 24 h (d). Scale bars in the main images are equal to 20 μm , and those in the insets are 2 μm .

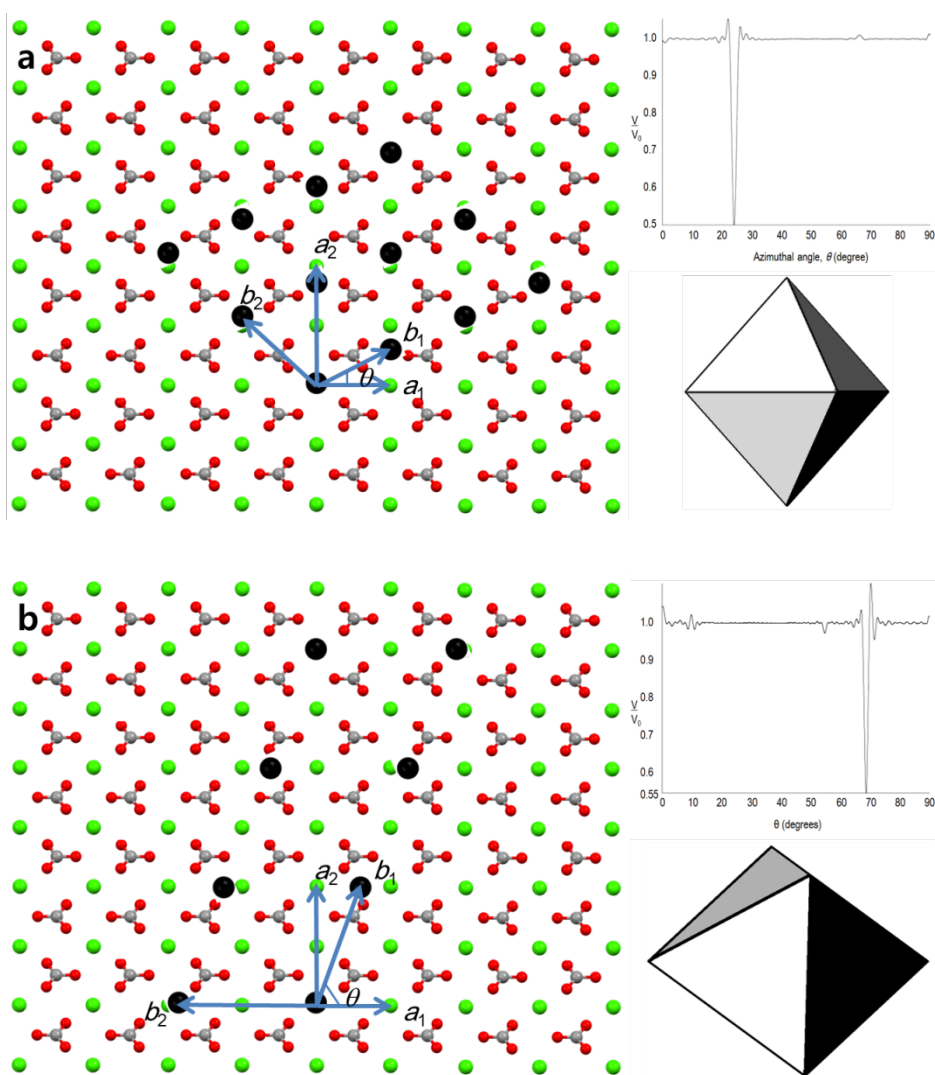


Figure 4-7. Molecular models of the best coincident epitaxial matches between fluorite overlayers and calcite (1 0 4) substrate: (a) (1 2 0) and (b) (1 3 4) planes of fluorite. Also shown are the plots of dimensionless potential energy (V/V_0) versus the azimuthal angle (θ) and the schematic representation of the morphology of the (1 1 1) bipyramidal fluorite crystals projected on the (1 2 0) and (1 3 4) planes.

Abstract

Study on Regulating the Interaction between Calcium-containing Minerals and Fluoride Ions by Using Polymeric Additives

Yang, Taewook

Department of chemical and biological engineering

The Graduate School

Seoul National University

Calcium is the vital component of diverse biominerals, for example, the shells of mollusks contain calcium carbonate as the main inorganic constituent, and the bones and teeth of human body possess calcium phosphate. The formation mechanism of calcium-containing minerals has been getting attentions in various fields since they are main inorganic constituent of human body. Fluoride of high concentrations in ground water can be caused by both geological and industrial reasons and the removal of fluoride in wastewater has been studied because it could cause fluorosis by reconfiguring apatite minerals of human hard tissues.

In this work, the fluoride uptake by various calcium-containing minerals is

reported. Calcium phosphate minerals [hydroxyapatite, octacalcium phosphate, and brushite (dicalcium phosphate dihydrate)] and calcium carbonate mineral (calcite) were individually exposed to fluoride. Calcium phosphate minerals transformed to fluorapatite and calcite transformed to fluorite after fluoride uptake. And the environment that fluoride uptake was hindered by natural organic matter in ground water was modeled by using polymeric additives, such as poly(ethylene imine), poly(acrylic acid), and poly(ethylene glycol). Especially, the positively charged poly(ethylene imine) inhibited reaction almost completely for all calcium-containing minerals, and ultrasound could neutralize the inhibitory effect of polymeric additives.

In addition, the conformational rearrangement of PEI molecules when pH changed could affect the calcium release rate and it was also found that the oriented growth of fluorite was induced on the calcite (1 0 4) surface probably by the epitaxy with the (1 2 0) plane of fluorite.

Keywords: calcium-containing minerals, fluoride uptake, polymeric additives, conformational change, epitaxial relationship

Student number: 2007 – 21199